

PA04-166  
English abstract of reference (1)  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-006878

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

---

(51)Int.Cl. H05B 33/14  
C09K 11/06  
H05B 33/08  
H05B 33/22

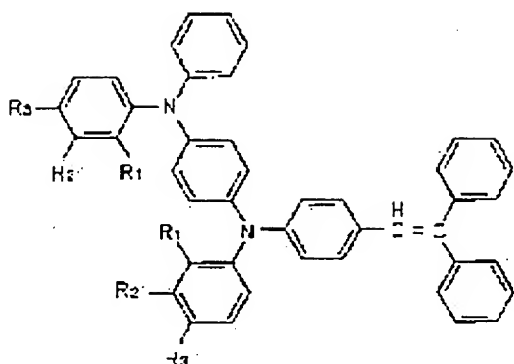
---

(21)Application number : 11-174988 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1999 (72)Inventor : SATO TETSUYA  
MATSUO MIKIKO  
KAWASE TORU  
SUGIURA HISANORI  
HISADA HITOSHI  
MIZUGUCHI SHINICHI  
MURAKAMI YOSHINOBU

---

(54) THIN FILM EL ELEMENT AND ITS DRIVING METHOD



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain luminescence at high luminous efficiency at low driving voltage, self-luminescent and excellent in visual confirmation and use it stably for a long time by mainly using a compound having a pentaphenyl amine part and  $\alpha$ -phenylstilbene part asymmetrically in a hole transport material being using in a luminescent functional layer installed between a hole injection electrode and an electron injection electrode on a transparent board.

SOLUTION: A compound represented by the formula (R1-R3 show hydrogen atom, an alkyl group, or alkoxy group) is used in a hole

transport material of a thin film EL element. For example, [4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl] [4-(diphenylamino)phenyl]phenyl amine, and [4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl] (4-t-butylphenyl) {4-[(4-t-butylphenyl)phenyl amino]phenyl} amine are preferable. In pulse drive corresponding to drive with a passive matrix panel, low driving voltage and high efficiency are obtained, and stable use for a long time is ensured.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# TRANSLATED PORTIONS OF R1

Claim 23. A thin film EL element, comprising a hole injection electrode and an electron injection electrode on a transparent board, and a luminescent functional layer installed at least between the hole injection electrode and the electron injection electrode, characterized in that the electron injection electrode has a laminated structure of a metal lithium super thin film and an aluminum film.

Claim 24. The thin film EL element according to claim 23, wherein the metal lithium super thin film has thickness from 5 Å to 25 Å.

Claim 33. A thin film EL element, comprising a hole injection electrode and an electron injection electrode on a transparent board, and a luminescent functional layer installed at least between the hole injection electrode and the electron injection electrode, characterized in that the luminescent functional layer comprises a laminated structure of at least a hole transport luminescent layer and an electron transport layer comprising at least Buckminster Fullerene

C60 or C70.

Claim 34. A thin film EL element, comprising a hole injection electrode and an electron injection electrode on a transparent board, and a luminescent functional layer installed at least between the hole injection electrode and the electron injection electrode, characterized in that the luminescent functional layer comprises a laminated structure of a hole transport luminescent layer comprising at least Buckminster Fullerene C60 or C70, a luminescent layer and an electron transport layer comprising Buckminster Fullerene C60 or C70.

[0072-0074]

[0072]

The luminescent functional layer generally means a layer involved in a process in which luminescence is produced by holes and electrons injected from both of the electrodes. As generally known in the art, the luminescent functional layer has a laminated structure of a hole transport layer and an electron transport luminescent layer or a laminated structure of a hole transport layer, a luminescent layer and an electron transport layer, or a laminated structure of a hole injection layer and an electron injection layer.

[0073]

Generally, either of an electron injection electrode or a hole injection electrode should be transparent so that luminescence is taken out by installing a transparent electrode on a transparent board. However, luminescence can be taken out by forming film on an opaque board such as a silicon board and forming a transparent electrode as a upper electrode. Commonly, transparent ITO film is frequently used as a hole injection electrode. An Alloy of a metal having low work function and low electron injection barrier and a metal having relatively high work function and being stable, such as MgAg alloy or AlLi alloy, is frequently used as an electron injection electrode (as suggested by Tang et al.). The electron injection electrode may be a laminated structure of a layer substantially involved in injection of electrons into a luminescent function layer and a layer having electrical conductivity as an electrode. In general, an electron injection electrode having a laminated structure of a LiF or LiO layer having thickness of several Å and an aluminum layer is used. In this case, luminescent efficiency improves as compared to the case where only an aluminum layer is used.

[0074]

ITO film is frequently formed by sputtering, electron beam vapor deposition or ion plating. The thickness of the ITO film is frequently more than 100 nm. As an electron injection electrode of the present invention, a laminated electrode produced by forming a thin layer of LiF film or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and forming a relatively thick Al film thereon may also be used. An electrode produced by forming a relatively thick Al film on a super thin film of metal Li is preferred.

[0093]-[0097]

The characteristic of the invention according to claim 33 is that the luminescent functional layer has a laminated structure of a hole transport luminescent layer and an electron transport layer, and the electron transport layer comprises Buckminster Fullerene C60 or C70. Buckminster Fullerene is known to exhibit extremely high hole mobility and electron mobility. The present inventors found that an EL fluorescent element being heat resistant, reliable, long-lived and highly effective can be obtained by using an evaporated film of Buckminster Fullerene as an electron transport layer, and combining it with a luminescent hole transport layer thereby forming a luminescent function layer having laminated structure.

The characteristic of the invention according to claim 34 is that the luminescent functional layer has a laminated structure of a hole transport layer consisting of an evaporated film of Buckminster Fullerene C60 or C70, a luminescent layer and an electron transport layer consisting of an evaporated film of Buckminster Fullerene C60 or C70. The present inventors found that an EL fluorescent element being heat resistant, reliable, long-lived and highly effective can be obtained by sandwiching a thin film luminescent layer in between evaporated films of Buckminster Fullerene thereby forming a luminescent function layer having laminated structure.

[0123] and [0170]-[0171]

In Examples 1, a laminated electron injection electrode is produced by forming Li layer having thickness of about 1nm at a deposition rate of about 0.1nm/s, then forming Al layer having thickness of about 100nm at a deposition rate of about 1.5 nm. In Example 15, as a transparent board on which an electron injection electrode is formed, a commercially available glass board with ITO is used. As an electron transport layer, Buckminster Fullerene C60 and tris-(8-quinolinolato) aluminum are co-deposited to form a layer having thickness of about 80 nm.

PA04-166  
reference ①

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-6878

(P2001-6878A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 2 5	C 0 9 K 11/06	6 2 5
H 0 5 B 33/08		H 0 5 B 33/08	
33/22		33/22	D
			B
審査請求 有 請求項の数48 O L (全 24 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-174988

(22) 出願日 平成11年6月22日 (1999.6.22)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 佐藤 徹哉

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 松尾 三紀子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜EL素子およびその駆動方法

(57) 【要約】

【課題】 一般に用いられているテトラフェニルジアミンなどの左右対称な構造を有する正孔輸送材料を用いた正孔輸送層と電子輸送性発光層とを積層した構成の素子では、高効率、低駆動電圧、長寿命な素子を実現するのが困難であった。

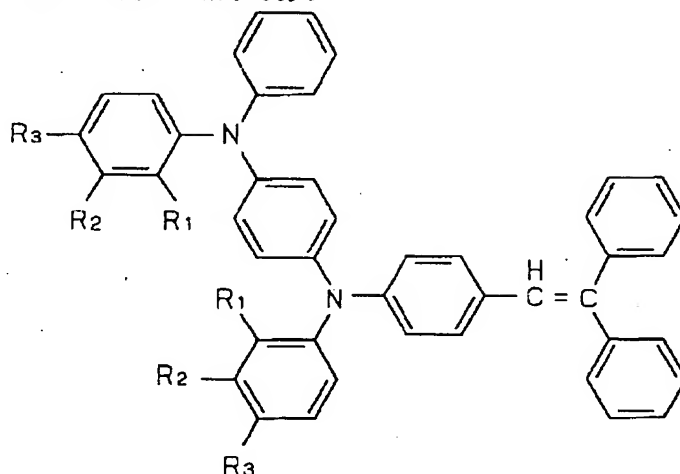
【解決手段】 正孔輸送層として特定の左右非対称構造の正孔輸送物質からなる正孔輸送層をもちいる。正孔輸送層として、そのイオン化ポテンシャルが特定の関係にある材料群を用いる。正孔輸送層あるいは電子輸送層として特定の材料からなる層を用いる。発光層に発光物質を含み、その含有量と駆動方法が特定の関係にある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であつ

て、前記発光機能層で用いられる正孔輸送材料が主として下記一般式

【化1】



(式中R1、R2、R3は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表す)で記述される化合物であることを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項2】前記一般式(化1)で記述される化合物が[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル][4-(ジフェニルアミノ)フェニル]フェニルアミンであることを特徴とする請求項1に記載の薄膜EL素子。

【請求項3】前記一般式(化1)で記述される化合物が[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル](4-tert-ブチルフェニル)[4-[(4-tert-ブチルフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミンであることを特徴とする請求項1に記載の薄膜EL素子。

【請求項4】前記一般式(化1)で記述される化合物が[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル](4-メトキシフェニル)[4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミンであることを特徴と

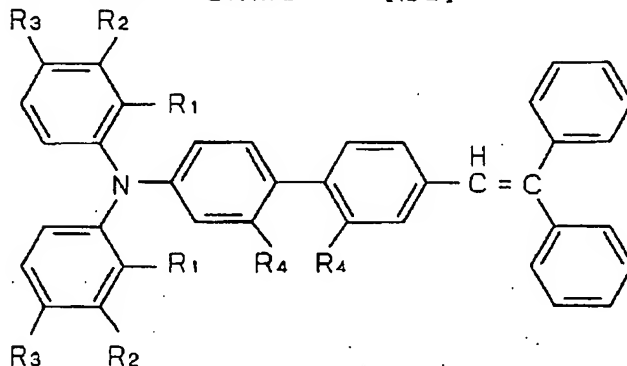
する請求項1に記載の薄膜EL素子。

【請求項5】前記一般式(化1)で記述される化合物が[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル](2-メトキシフェニル)[4-[(2-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミンであることを特徴とする請求項1に記載の薄膜EL素子。

【請求項6】前記一般式(化1)で記述される化合物が[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル](2,3-ジメトキシフェニル)[4-[(2,3-ジメトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミンであることを特徴とする請求項1に記載の薄膜EL素子。

【請求項7】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であつて、前記発光機能層で用いられる正孔輸送材料が主として下記一般式

【化2】



(式中R1、R2、R3は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を表し、R1とR2あるいはR2とR3がそれぞれ環を形成しても良い。式中R4は水素原

子またはアルキル基を表す。)で記述される化合物であることを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項8】前記一般式(化2)で記述される化合物が[4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]



フェニル] ジフェニルアミンであることを特徴とする請求項 7 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 9】 前記一般式 (化 2) で記述される化合物が [4- [4- (2, 2-ジフェニルビニル) フェニル] フェニル] ビス (2, 3-ジメトキシフェニル) アミンであることを特徴とする請求項 7 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 10】 前記一般式 (化 2) で記述される化合物が [4- [4- (2, 2-ジフェニルビニル) フェニル] フェニル] ジ (2H-ベンゾ [d] 1, 3-ジオキサソラン-4-イル) アミンであることを特徴とする請求項 7 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 11】 前記一般式 (化 2) で記述される化合物が [4- [4- (2, 2-ジフェニルビニル) フェニル] フェニル] ビス (4-*t*-ブチルフェニル) アミンであることを特徴とする請求項 7 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 12】 前記一般式 (化 2) で記述される化合物が [4- [4- (2, 2-ジフェニルビニル) -2-メチルフェニル] -3-メチルフェニル] ビス (4-*t*-

ブチルフェニル) アミンであることを特徴とする請求項 7 に記載の薄膜 EL 素子。

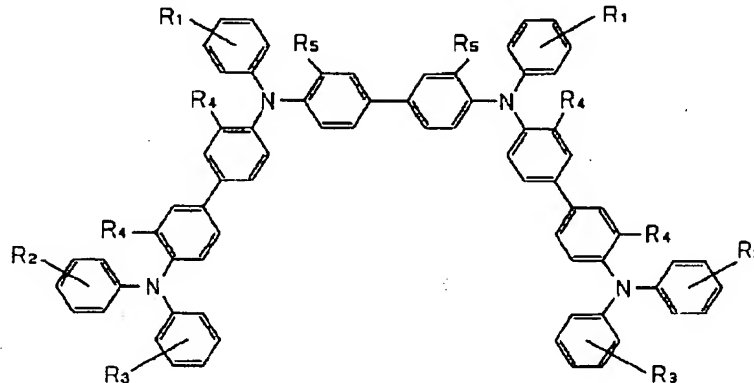
【請求項 13】 前記発光機能層が少なくとも正孔輸送層上に電子輸送性発光層を積層した構成を含み、且つ前記正孔輸送層が主として前記正孔輸送材料で構成されることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれかに記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 14】 前記電子輸送性発光層が主としてトリス (8-キノリノラト) アルミニウムまたはその誘導体よりなることを特徴とする請求項 13 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 15】 前記電子輸送性発光層が主としてトリス (4-メチル-8-キノリノラト) アルミニウムよりなることを特徴とする請求項 13 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 16】 透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜 EL 素子であって、前記発光機能層で用いられる正孔輸送材料が、少なくとも下記一般式

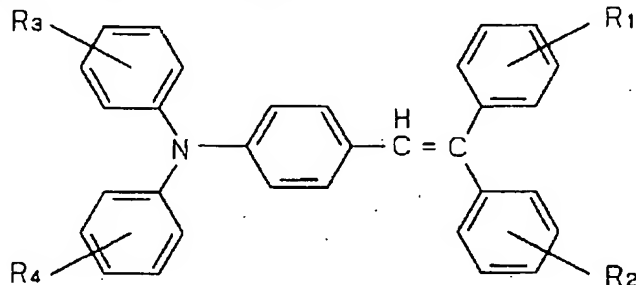
【化 3】



(式中 R1、R2、R3、R4、R5 は同一でも異なってもよく、R1、R2、R3 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、R4、R5 は水素原

子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す) で表される正孔輸送材料と、下記一般式

【化 4】



(式中 R1、R2、R3、R4 は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表す) で表される正孔輸送材料と、前記一般式 (化 3) で表される正孔輸送材料と前記一般式 (化 4) で表される正孔輸送材料のいずれよりもイオン化ポテンシャルの低い正孔輸送材料を含有することを特徴とする

薄膜 EL 素子。

【請求項 17】 前記一般式 (化 3) で表される正孔輸送材料が N, N'-ビス (4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニリル) -N, N'-ジフェニルベンジジンであることを特徴とする請求項 16 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 18】 前記一般式 (化 4) で表される正孔輸送

材料が 4-N, N-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンであることを特徴とする請求項 16 または 17 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 19】前記一般式 (化 3) で表される正孔輸送材料と前記一般式 (化 4) で表される正孔輸送材料のいずれよりもイオン化ポテンシャルの低い正孔輸送材料が、4-N, N-ビス (4-メチルフェニル) アミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンであることを特徴とする請求項 16 から 18 のいずれかに記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 20】前記発光機能層が少なくとも正孔輸送層上に電子輸送性発光層を積層した構成を含み、且つ前記正孔輸送層が主として前記正孔輸送材料で構成されることを特徴とする請求項 16 から 19 のいずれかに記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 21】前記電子輸送性発光層が主としてトリス (8-キノリノラト) アルミニウムまたはその誘導体よりなることを特徴とする請求項 20 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 22】前記電子輸送性発光層が主としてトリス (4-メチル-8-キノリノラト) アルミニウムよりなることを特徴とする請求項 20 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 23】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜 EL 素子であって、前記電子注入電極が、金属リチウム超薄膜とアルミニウム膜の積層構造であることを特徴とする薄膜 EL 素子。

【請求項 24】前記金属リチウム超薄膜の膜厚が 5 オングストローム以上、25 オングストローム以下であることを特徴とする請求項 23 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 25】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜 EL 素子であって、前記電子注入電極が、フェニルリチウム薄膜とアルミニウム膜の積層構造であることを特徴とする薄膜 EL 素子。

【請求項 26】前記発光機能層が少なくとも正孔輸送層上に電子輸送性発光層を積層した構成を含み、且つ前記電子輸送性発光層が主としてトリス (8-キノリノラト) アルミニウムまたはその誘導体よりなることを特徴とする請求項 23 から 25 のいずれかに記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 27】前記発光機能層が少なくとも正孔輸送層上に電子輸送性発光層を積層した構成を含み、且つ前記電子輸送性発光層が主としてトリス (4-メチル-8-キノリノラト) アルミニウムよりなることを特徴とする請求項 23 から 25 のいずれかに記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 28】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜 EL 素子であって、前記

発光機能層の薄膜形状が、面内方向の凹凸の周期の平均値  $W1$  が、画素周期  $W2$  と比較して小さく、且つ、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均  $D1$  が、発光機能層の膜厚  $D2$  の  $1/2$  以上であり、且つ  $W2$  以下であり、且つ、前記  $W1$  と  $D1$  の比  $W1/D1$  が 10 以上であり、且つ、前記正孔注入電極と発光機能層の間に塗布型中抵抗導電層を有することを特徴とする薄膜 EL 素子。

【請求項 29】透明基板上に少なくとも正孔注入電極、塗布型中抵抗導電層、発光機能層、電子注入電極を積層してなる薄膜 EL 素子であって、前記発光機能層の薄膜形状が、基板の発光取出し面から見た凹部の面積が凸部の面積よりも大きいことを特徴とする薄膜 EL 素子。

【請求項 30】前記発光機能層の薄膜形状が、面内方向の凹凸の周期の平均値  $W1$  が、画素周期  $W2$  と比較して小さく、且つ、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均  $D1$  が、発光機能層の膜厚  $D2$  の  $1/2$  以上であり、且つ  $W2$  以下であり、且つ、前記  $W1$  と  $D1$  の比  $W1/D1$  が 10 以上であることを特徴とする請求項 29 に記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 31】前記中抵抗導電層のイオン化ポテンシャルが、発光機能層で用いられる正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルと比較して、プラス 0.4 eV からマイナス 0.2 eV の範囲にあることを特徴とする請求項 28 から 30 のいずれかに記載の薄膜 EL 素子。

【請求項 32】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜 EL 素子であって、前記発光機能層が少なくともバックミンスターフラーレン C60 または C70 を含有する正孔輸送層と、電子輸送性発光層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜 EL 素子。

【請求項 33】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜 EL 素子であって、前記発光機能層が、少なくとも正孔輸送性発光層と、少なくともバックミンスターフラーレン C60 または C70 を含有する電子輸送層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜 EL 素子。

【請求項 34】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜 EL 素子であって、前記発光機能層が、少なくともバックミンスターフラーレン C60 または C70 を含有する正孔輸送層と、発光層と、バックミンスターフラーレン C60 または C70 を含有する電子輸送層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜 EL 素子。

【請求項 35】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜 EL 素子であ

って、前記発光機能層が少なくともカーボンナノチューブを含有する正孔輸送層と、電子輸送性発光層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項36】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が、少なくとも正孔輸送性発光層と、少なくともカーボンナノチューブを含有する電子輸送層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項37】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が、少なくとも数平均分子量で1万以上の有機ポリシランを含む正孔輸送層と、電子輸送性発光層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項38】前記有機ポリシランを含む正孔輸送層が塗布膜であり、且つ前記発光機能層の薄膜形状が、面内方向の凹凸の周期の平均値W1が、画素周期W2と比較して小さく、且つ、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均D1が、発光機能層の膜厚D2の $1/2$ 以上であり、且つW2以下であり、且つ、前記W1とD1の比 $W1/D1$ が10以上であることを特徴とする請求項37に記載の薄膜EL素子。

【請求項39】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が、少なくともn型アモルファスシリコン層と正孔輸送性発光層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項40】前記n型アモルファスシリコン層の膜厚が50nm以上250nm以下であることを特徴とする請求項39に記載の薄膜EL素子。

【請求項41】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が、少なくとも正孔輸送層と電子輸送性発光層との積層構成を含み、且つ、前記電子輸送性発光層が主として電子輸送性ホスト材料と、ゲスト物質としてドーピングされた燐光発光材料から構成され、且つ、ドーピングされた燐光発光材料の分子数が、一回の発光期間中に素子内に注入されるキャリア数の $1/50$ 以上、10倍以下であることを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項42】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が、少なくとも電子輸送層と正孔輸送性発光層との積層構成を含み、且つ、前記正孔輸送

性発光層が主として正孔輸送性ホスト材料と、ゲスト物質としてドーピングされた燐光発光材料から構成され、且つ、ドーピングされた燐光発光材料の分子数が、一回の発光期間中に素子内に注入されるキャリア数の $1/50$ 以上、10倍以下であることを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項43】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子の駆動方法であって、前記発光機能層が、少なくとも正孔輸送層と電子輸送性発光層との積層構成を含み、且つ、前記電子輸送性発光層が主として電子輸送性ホスト材料と、ゲスト物質としてドーピングされた燐光発光材料から構成される薄膜EL素子において、一回の発光期間中に素子内に注入されるキャリア数が、ドーピングされた燐光発光材料の分子数の $1/10$ 以上、50倍以下であることを特徴とする薄膜EL素子の駆動方法。

【請求項44】透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子の駆動方法であって、前記発光機能層が、少なくとも電子輸送層と正孔輸送性発光層との積層構成を含み、且つ、前記正孔輸送性発光層が主として正孔輸送性ホスト材料と、ゲスト物質としてドーピングされた燐光発光材料から構成される薄膜EL素子において、一回の発光期間中に素子内に注入されるキャリア数が、ドーピングされた燐光発光材料の分子数の $1/10$ 以上、50倍以下であることを特徴とする薄膜EL素子の駆動方法。

【請求項45】前記電子輸送性発光層が主としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウムまたはその誘導体よりなることを特徴とする請求項32、35、37、38、41のいずれかに記載の薄膜EL素子。

【請求項46】前記電子輸送性発光層が主としてトリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムよりなることを特徴とする請求項32、35、37、38または41のいずれかに記載の薄膜EL素子。

【請求項47】前記電子輸送性発光層が主としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウムまたはその誘導体よりなることを特徴とする請求項43に記載の薄膜EL素子の駆動方法。

【請求項48】前記電子輸送性発光層が主としてトリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムよりなることを特徴とする請求項43に記載の薄膜EL素子の駆動方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜エレクトロルミネセンス(EL)素子に関し、例えば平面型自発光表示装置をはじめ通信、照明その他の用途に供する各種光源として使用可能な自発光の素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年平面型の表示装置としてはLCDパネルが幅広く用いられているが、依然として応答速度が遅い、視野角が狭い等の欠点があり、またこれらを改善した多くの新方式においても特性が十分でなかったりパネルとしてのコストが高くなるなどの課題がある。そのような中で自発光で視認性に優れ、応答速度も速く広範囲な応用が期待できる新たな発光素子としての薄膜EL素子に期待が集まっている。特に室温で蒸着や塗布などの簡単な成膜工程を用いることのできる有機材料を素子の全部または一部の層に用いる薄膜EL素子は、有機EL素子とも呼ばれ、上述の特徴に加えて製造コストの魅力もあり多くの研究が行われている。

【0003】薄膜EL素子（有機EL素子）は電極から電子、正孔を注入しその再結合によって発光を得るものであり、古くから多くの研究がなされてきたが、一般にその発光効率は低く実用的な発光素子への応用とは程遠いものであった。

【0004】そのような中で1987年にTangらによって提案された素子（C. W. Tang and S. A. Vanslyke: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913.）は、透明基板上に透明正孔注入電極、発光機能層、電子注入電極を有する構成の素子であって、発光機能層が正孔輸送層と電子輸送性発光層を積層した構成であり、また電子注入電極として仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属との合金としてMgAgを用いたものであった。このような薄膜積層のデバイス構成によって高効率で発光を得る事が可能となった。Tangらはこのような構成で、10V以下の低い電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の高い輝度と、1.5lm/W以上の高い効率を実現している。このTangらの報告がきっかけとなって現在でも活発な検討が続けられている。

【0005】以下に現在一般に検討されている薄膜EL（有機EL）素子について概説する。

【0006】素子の各層は、透明基板上に正孔注入電極、発光機能層、電子注入電極の順に積層して形成し、発光機能層は正孔輸送層と電子輸送性発光層などのように積層膜とすることが多い。このように各層に役割を機能分離させて担わせる事により各層に適切な材料選択が可能となり素子の特性も向上する。

【0007】透明基板としては一般にコーニング1737等のガラス基板が広く用いられている。板厚は0.7～1.1mm程度が強度と重量の観点から扱いやすい。

【0008】正孔注入電極としてはITOのスパッタ膜、エレクトロンビーム蒸着膜、イオンプレーティング膜等の透明電極が用いられる。膜厚は必要とされるシートレジスタンス値と可視光透過率から決定されるが、有機EL素子では比較的駆動電流密度が高いため、シートレジスタンスを小さくするため100nm以上の厚さで

用いられることが多い。

【0009】発光機能層は種々の構成が検討されているが、基本的には正孔輸送層上に、電子輸送性発光層を積層した構成が幅広く用いられている。ここで正孔輸送層は、トリフェニルアミンのpara位連結2量体を骨格に持つ対称な正孔輸送材料（例えば、N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-N, N'-ジフェニルベンジジン、N, N'-ビス（ $\alpha$ -ナフチル）-N, N'-ジフェニルベンジジン、など）を真空蒸着により数十nm膜厚に形成し、電子輸送性発光層は、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の電子輸送性発光材料を真空蒸着により数十nmの膜厚に形成する。

【0010】一般に電子と正孔が再結合し発光する部分を発光層と呼んでいるが、この部分が正孔注入電極あるいは電子注入電極の近傍にあると再結合によって生成したエキシトンが非発光失活し発光効率が低下する。この現象を防止するためと、下地となる基板の表面状態の影響の緩和のため、正孔注入電極側には正孔輸送層を設け、電子注入電極側には電子輸送層を設ける構成が必要である。トリス（8-キノリノラト）アルミニウムは緑色の発光性の電子輸送材料であり、発光層と電子輸送層を兼ねた層として用いられているが、その正孔輸送層側の部分が実際には発光層として機能し、電子注入電極側の部分が電子輸送層として機能しているものと考えられる。本明細書中ではこのように実際に発光する発光層部分だけでなく、発光機能に寄与する正孔輸送機能を担う部分と、電子輸送機能を担う部分とを合わせて発光機能層と称する。

【0011】電子注入電極はTangらの提案したMgAg合金あるいはAlLi合金など、仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属との合金が用いられることが多い。

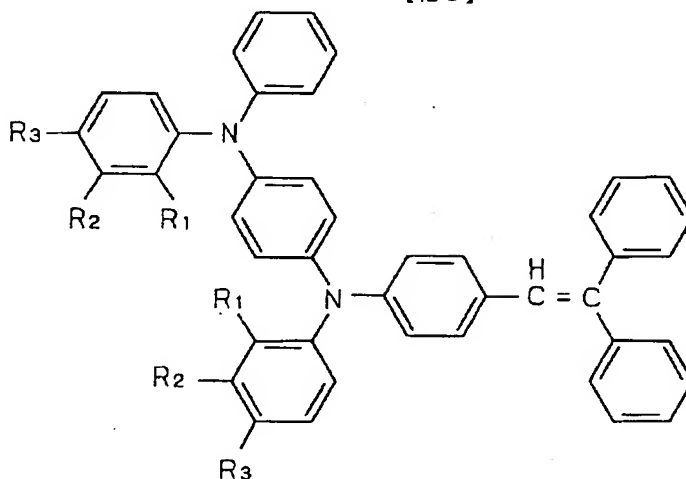
【0012】またこのような素子をマトリクス状に配置して、線順次に走査して発光させれば単なる発光素子にとどまらず像情報の表示装置として有用である。この場合、例えば縦480画素×横640画素のマトリクスで、縦方向に順に走査して発光させる駆動を考えると、各画素の発光時間は1/480となり、例えばパネルの明るさとして平均輝度100カンデラを得ようとするれば、各画素の実際の発光輝度は480倍で48000カンデラで発光させれば良いことになる。

## 【0013】

【発明が解決しようとする課題】このようにTangらの提案による機能分離した積層型の素子構成を用い、特に正孔輸送材料としてトリフェニルアミン2量体を骨格に持つ対称な化合物を用い、また電子注入電極としてMgAg等の仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属との合金を用いる事により、数V程度の低電圧でも数百カンデラ程度の十分な輝度を得られる素子を実現できる。

【0014】しかしながらこれまで一般に幅広く用いられてきたN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジンなどのトリフェニルアミン2量体を骨格に持つ対称な化合物は、比較的分子が平面的であり、また対称であることから比較的凝集、会合、あるいは結晶化しやすく、安定して高い正孔輸送能を均一に得ることが困難であった。また平面性を改善するためにトリフェニルアミンのフェニル基の一つをナフチル基に置換したN, N'-ビス( $\alpha$ -ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジンなど、特性改善のために多くの材料検討が行われているが、効率と寿命の観点において十分な特性の得られる素子は得られていないのが現状である。特に、前述のようなマトリクス型の線順次走査ディスプレイとして用いた場合には、ピーク輝度が大きいために、駆動電圧が高くなり、消費電力が増大し、信頼性が低下し、駆動回路のコストが上昇する他、連続発光状態で使用する場合と比較して寿命が短くなる傾向があり、より長寿命で信頼性に優れた素子が求められている。

【0015】



【0018】(式中R1、R2、R3は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基を表す)で記述される化合物であることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0019】また本願の請求項2の発明の薄膜EL素子は、請求項1に記載の一般式で記述される化合物が[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル][4-(ジフェニルアミノ)フェニル]フェニルアミンであることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0020】また本願の請求項3の発明の薄膜EL素子は、請求項1に記載の一般式で記述される化合物が[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル][4-( $\alpha$ -ナフチルフェニル)フェニル]アミンであることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0021】また本願の請求項4の発明の薄膜EL素子

【課題を解決するための手段】このような状況に鑑み、筆者等は種々の物性を有する材料を用い、種々の構成で種々の特性の機能性薄膜を積層し発光効率、寿命の観点で評価を行った中から、特定の材料を用いることにより、あるいは特定の材料を組み合わせて用いることにより、あるいは特定の材料を特定の層構成で用いることにより、高効率で長寿命な素子を実現出来ることを見出して本発明を完成させるに至った。特に正孔輸送材料として、トリフェニルアミン部分と、 $\alpha$ -フェニル Stilben 部分とを非対称に有し、極めて平面性にも乏しい化合物を用いることによって、顕著な特性の向上が認められることを見出して本発明を完成させるに至った。

【0016】具体的には、本願の請求項1の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層で用いられる正孔輸送材料が主として下記一般式

【0017】

【化5】

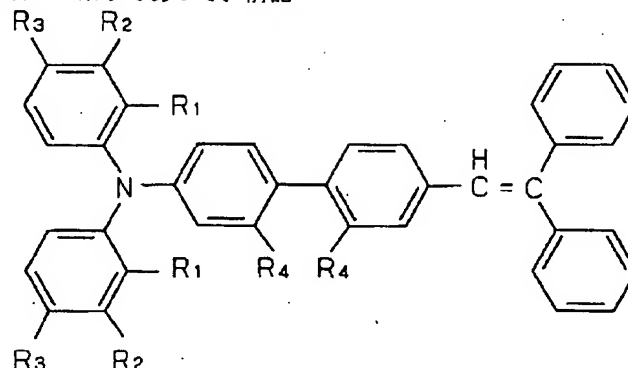
は、請求項1に記載の一般式で記述される化合物が[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル][4-(メトキシフェニル)フェニル]アミンであることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0022】また本願の請求項5の発明の薄膜EL素子は、請求項1に記載の一般式で記述される化合物が[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル][4-(2-メトキシフェニル)フェニル]アミンであることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0023】また本願の請求項6の発明の薄膜EL素子は、請求項1に記載の一般式で記述される化合物が[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル][4-(2,3-ジメトキシフェニル)フェニル]アミンであること

を特徴とする薄膜EL素子である。

【0024】また本願の請求項7の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記



【0026】(式中R1、R2、R3は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を表し、R1とR2あるいはR2とR3がそれぞれ環を形成しても良い。式中R4は水素原子またはアルキル基を表す。)で記述される化合物であることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0027】また本願の請求項8の発明の有機薄膜EL素子は、請求項7に記載の一般式で記述される化合物が[4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]フェニル]ジフェニルアミンであることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0028】また本願の請求項9の発明の薄膜EL素子は、請求項7に記載の一般式で記述される化合物が[4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]フェニル]ビス(2,3-ジメトキシフェニル)アミンであることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0029】また本願の請求項10の発明の薄膜EL素子は、請求項7に記載の一般式で記述される化合物が[4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]フェニル]ジ(2H-ベンゾ[d][1,3]ジオキサラン-4-イル)アミンであることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0030】また本願の請求項11の発明の薄膜EL素子は、請求項7に記載の一般式で記述される化合物が[4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]フェニル]ビス(4-tert-ブチルフェニル)アミンであることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0031】また本願の請求項12の発明の薄膜EL素

発光機能層で用いられる正孔輸送材料が主として下記一般式

【0025】

【化6】

子は、請求項7に記載の一般式で記述される化合物が

[4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)-2-メチルフェニル]-3-メチルフェニル]ビス(4-tert-ブチルフェニル)アミンであることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0032】また本願の請求項13の発明の薄膜EL素子は、請求項1から12のいずれかの発光機能層が、少なくとも正孔輸送層上に電子輸送性発光層を積層した構成を含み、且つ前記正孔輸送層が主として前記正孔輸送材料で構成されることを特徴とする薄膜EL素子である。

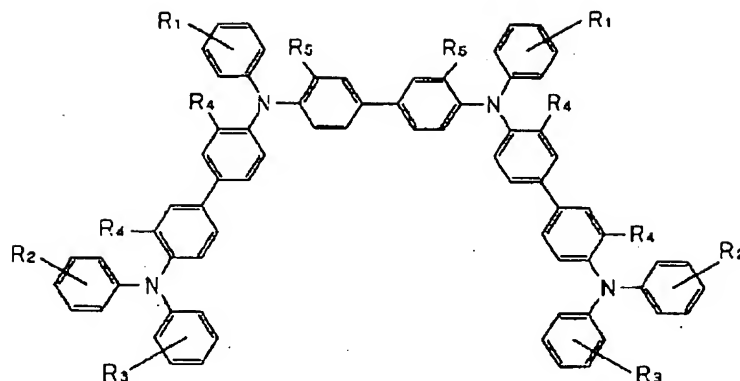
【0033】また本願の請求項14の発明の薄膜EL素子は、請求項13に記載の電子輸送性発光層が主としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウムまたはその誘導体よりなることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0034】また本願の請求項15の発明の薄膜EL素子は、請求項13に記載の電子輸送性発光層が、主としてトリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムよりなることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0035】また本願の請求項16の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層で用いられる正孔輸送材料が、少なくとも下記一般式

【0036】

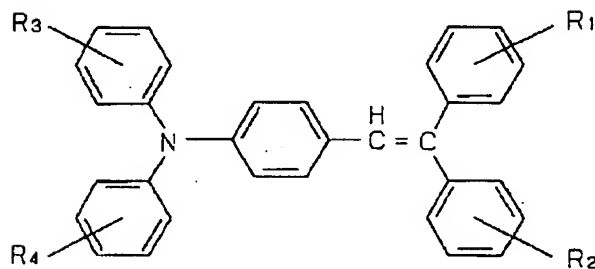
【化7】



【0037】(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は同一でも異なってもよく、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す)で表される正孔輸送材料と、下記一般式

【0038】

【化8】



【0039】(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基を表す)で表される正孔輸送材料と、前記(化7)で表される正孔輸送材料と前記(化8)で表される正孔輸送材料のいずれよりもイオン化ポテンシャルの低い正孔輸送材料を含有することを特徴とする薄膜EL素子である。

【0040】また本願の請求項17の発明の薄膜EL素子は、請求項16に記載の(化7)で表される正孔輸送材料が、N、N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N、N'-ジフェニルベンジンであることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0041】また本願の請求項18の発明の薄膜EL素子は、請求項16または17における(化8)で表される正孔輸送材料が4-N、N-ジフェニルアミノ-α-フェニルスチルベンであることを特徴とする記載の薄膜EL素子である。

【0042】また本願の請求項19の発明の薄膜EL素子は、請求項16から18のいずれかにおける(化7)で表される正孔輸送材料と、前記(化8)で表される正孔輸送材料のいずれよりもイオン化ポテンシャルの低い正孔輸送材料が、4-N、N-ビス(4-メチルフェニル)アミノ-α-フェニルスチルベンであることを特徴

とする薄膜EL素子である。

【0043】また本願の請求項20の発明の薄膜EL素子は、請求項16から19のいずれかに記載の発光機能層が、少なくとも正孔輸送層上に電子輸送性発光層を積層した構成を含み、且つ前記正孔輸送層が主として前記正孔輸送材料で構成されることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0044】また本願の請求項21の発明の薄膜EL素子は、請求項20に記載の電子輸送性発光層が、主としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウムまたはその誘導体よりなることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0045】また本願の請求項22の発明の薄膜EL素子は、請求項20に記載の電子輸送性発光層が、主としてトリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムよりなることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0046】また本願の請求項23の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記電子注入電極が、金属リチウム超薄膜とアルミニウム膜の積層構造であることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0047】また本願の請求項24の発明の薄膜EL素子は、請求項23に記載の金属リチウム超薄膜の膜厚が、5オングストローム以上、25オングストローム以下であることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0048】また本願の請求項25の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記電子注入電極が、フェニルリチウム薄膜とアルミニウム膜の積層構造であることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0049】また本願の請求項26の発明の薄膜EL素子は、請求項23から25のいずれかに記載の発光機能層が、少なくとも正孔輸送層上に電子輸送性発光層を積層した構成を含み、且つ前記電子輸送性発光層が主としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウムまたはその誘導体よりなることを特徴とする薄膜EL素子である。



【0050】また本願の請求項27の発明の薄膜EL素子は、請求項23から25のいずれかに記載の発光機能層が、少なくとも正孔輸送層上に電子輸送性発光層を積層した構成を含み、且つ前記電子輸送性発光層が主としてトリス（4-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムよりなることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0051】また本願の請求項28の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層の薄膜形状が、面内方向の凹凸の周期の平均値 $W1$ が、画素周期 $W2$ と比較して小さく、且つ、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均 $D1$ が、発光機能層の膜厚 $D2$ の $1/2$ 以上であり、且つ $W2$ 以下であり、且つ、前記 $W1$ と $D1$ の比 $W1/D1$ が $10$ 以上であり、且つ、前記正孔注入電極と発光機能層の間に塗布型中抵抗導電層を有することを特徴とする薄膜EL素子である。

【0052】また本願の請求項29の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に少なくとも正孔注入電極、塗布型中抵抗導電層、発光機能層、電子注入電極を積層してなる薄膜EL素子であって、前記発光機能層の薄膜形状が、基板の発光取出し面から見た凹部の面積が凸部の面積よりも大きいことを特徴とする薄膜EL素子である。

【0053】また本願の請求項30の発明の薄膜EL素子は、請求項29に記載の発光機能層の薄膜形状が、面内方向の凹凸の周期の平均値 $W1$ が、画素周期 $W2$ と比較して小さく、且つ、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均 $D1$ が、発光機能層の膜厚 $D2$ の $1/2$ 以上であり、且つ $W2$ 以下であり、且つ、前記 $W1$ と $D1$ の比 $W1/D1$ が $10$ 以上であることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0054】また本願の請求項31の発明の薄膜EL素子は、請求項28から30のいずれかに記載の中抵抗導電層のイオン化ポテンシャルが、発光機能層で用いられる正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルと比較して、プラス $0.4\text{ eV}$ からマイナス $0.2\text{ eV}$ の範囲にあることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0055】また本願の請求項32の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が少なくともバックミンスターフラーレンC60またはC70を含有する正孔輸送層と、電子輸送性発光層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜EL素子である。

【0056】また本願の請求項33の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前

記発光機能層が、少なくとも正孔輸送性発光層と、少なくともバックミンスターフラーレンC60またはC70を含有する電子輸送層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜EL素子である。

【0057】また本願の請求項34の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が、少なくともバックミンスターフラーレンC60またはC70を含有する正孔輸送層と、発光層と、バックミンスターフラーレンC60またはC70を含有する電子輸送層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜EL素子である。

【0058】また本願の請求項35の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が少なくともカーボンナノチューブを含有する正孔輸送層と、電子輸送性発光層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜EL素子である。

【0059】また本願の請求項36の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が、少なくとも正孔輸送性発光層と、少なくともカーボンナノチューブを含有する電子輸送層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜EL素子である。

【0060】また本願の請求項37の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が、少なくとも数平均分子量で $1$ 万以上の有機ポリシランを含む正孔輸送層と、電子輸送性発光層との積層構成を含むことを特徴とする薄膜EL素子である。

【0061】また本願の請求項38の発明の薄膜EL素子は、請求項37に記載の有機ポリシランを含む正孔輸送層が、塗布膜であり、且つ前記発光機能層の薄膜形状が、面内方向の凹凸の周期の平均値 $W1$ が、画素周期 $W2$ と比較して小さく、且つ、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均 $D1$ が、発光機能層の膜厚 $D2$ の $1/2$ 以上であり、且つ $W2$ 以下であり、且つ、前記 $W1$ と $D1$ の比 $W1/D1$ が $10$ 以上であることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0062】また本願の請求項39の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が、少なくとも $n$ 型アモルファスシリコン層と正孔輸送性発光層との積層構成を含むことを特徴と



する薄膜EL素子である。

【0063】また本願の請求項40の発明の薄膜EL素子は、請求項39に記載のn型アモルファスシリコン層の膜厚が50nm以上250nm以下であることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0064】また本願の請求項41の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が、少なくとも正孔輸送層と電子輸送性発光層との積層構成を含み、且つ、前記電子輸送性発光層が主として電子輸送性ホスト材料と、ゲスト物質としてドーピングされた燐光発光材料から構成され、且つ、ドーピングされた燐光発光材料の分子数が、一回の発光期間中に素子内に注入されるキャリア数の1/50以上、10倍以下であることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0065】また本願の請求項42の発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が、少なくとも電子輸送層と正孔輸送性発光層との積層構成を含み、且つ、前記正孔輸送性発光層が主として正孔輸送性ホスト材料と、ゲスト物質としてドーピングされた燐光発光材料から構成され、且つ、ドーピングされた燐光発光材料の分子数が、一回の発光期間中に素子内に注入されるキャリア数の1/50以上、10倍以下であることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0066】また本願の請求項43の発明の薄膜EL素子の駆動方法は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子の駆動方法であって、前記発光機能層が、少なくとも正孔輸送層と電子輸送性発光層との積層構成を含み、且つ、前記電子輸送性発光層が主として電子輸送性ホスト材料と、ゲスト物質としてドーピングされた燐光発光材料から構成される薄膜EL素子において、一回の発光期間中に素子内に注入されるキャリア数が、ドーピングされた燐光発光材料の分子数の1/10以上、50倍以下であることを特徴とする薄膜EL素子の駆動方法である。

【0067】また本願の請求項44の発明の薄膜EL素子の駆動方法は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子の駆動方法であって、前記発光機能層が、少なくとも電子輸送層と正孔輸送性発光層との積層構成を含み、且つ、前記正孔輸送性発光層が主として正孔輸送性ホスト材料と、ゲスト物質としてドーピングされた燐光発光材料から構成される薄膜EL素子において、一回の発光期間中に

素子内に注入されるキャリア数が、ドーピングされた燐光発光材料の分子数の1/10以上、50倍以下であることを特徴とする薄膜EL素子の駆動方法である。

【0068】また本願の請求項45の発明の薄膜EL素子は、請求項32、35、37、38または41のいずれかに記載の電子輸送性発光層が、主としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウムまたはその誘導体よりなることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0069】また本願の請求項46の発明の薄膜EL素子は、請求項32、35、37、38または41のいずれかに記載の電子輸送性発光層が、主としてトリス（4-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムよりなることを特徴とする薄膜EL素子である。

【0070】また本願の請求項47の発明の薄膜EL素子の駆動方法は、請求項43に記載の電子輸送性発光層が、主としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウムまたはその誘導体よりなることを特徴とする薄膜EL素子の駆動方法である。

【0071】また本願の請求項48の発明の薄膜EL素子の駆動方法は、請求項43に記載の電子輸送性発光層が、主としてトリス（4-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムよりなることを特徴とする薄膜EL素子の駆動方法である。

【0072】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態に係る薄膜EL素子について説明する。本発明の薄膜EL素子は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層により構成される。ここで発光機能層とは両電極から注入された正孔と電子によって発光する過程に関与する各層を集散的に総称するものであり、一般に知られるように、実際には正孔輸送層と電子輸送性発光層との積層構造であったり、正孔輸送層と発光層と電子輸送層の積層構造であったり、さらに正孔注入層や電子注入層などの層が積層された構造であったりする。

【0073】本発明における透明基板は、本発明の有機薄膜EL素子を担持出来るものであればよく、コーニング1737ガラスなどの通常のガラス基板が用いられる事が多いが、ポリエステルその他の樹脂フィルムなども用いる事が出来る。一般に電子注入電極および正孔注入電極は、そのどちらか一方が透明である必要があり、透明基板上に透明電極を設けて発光を外部に取り出すことが多いが、シリコン基板などの不透明基板上に成膜し上部電極を透明電極として発光を取出しても良い。通常、正孔注入電極に透明なITO（インジウム錫酸化物）膜を用いる事が多く、電子注入電極はTangらの提案したMgAg合金あるいはAlLi合金など、仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的工作関数が大きく安定な金属との合金が用いられることが多い。また電子注入電極は実質的に発光機能層への電子の注入に寄与

る層と電極としての電気伝導性を担う層の積層構造としてもよく、一般には数Å程度の膜厚の弗化リチウム層や酸化リチウム層とアルミニウム層の積層構造の電子注入電極などが用いられる。この場合、電子注入電極にアルミニウム層のみを用いた場合と比較して駆動電圧が低下し発光効率が向上することが知られている。

【0074】ITO膜はその透明性を向上させあるいは抵抗率を低下させる目的でスパッタ、エレクトロンビーム蒸着、イオンプレーティング等の成膜方法が行われており、また抵抗率や形状制御の目的で種々の後処理が行われる事も多い。また膜厚は必要とされるシートレジスタンス値と可視光透過率から決定されるが、有機EL素子では比較的駆動電流密度が高いため、シートレジスタンスを小さくするため100nm以上の厚さで用いられることが多い。本発明の正孔注入電極にはこれらの通常のITO膜を用いる事が出来る他、導電性粉体を分散した透明導電性塗料の塗布膜その他の電極を用いる事が出来る。また本発明の電子注入電極には上述したMgA<sub>g</sub>、AlLiその他の仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属との合金の他、LiF膜やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を薄層に形成した後にAl膜を比較的厚く形成するような積層電極や、その他の種々の電極構成を用いる事が出来るが、特に超薄膜の金属Li層上にAl膜を比較的厚く形成した電極はパルス駆動時に優れた特性を発揮する。

【0075】本願請求項1の発明において、その要部は正孔輸送材料として、(化5)に示す一般式で表されるような、ペンタフェニルジアミン部分と $\alpha$ -フェニルスチリル部分を非対称に有する独自の化合物を用いることにあり、この材料を用いることにより、従来の種々の対称な正孔輸送材料では為し得なかった高効率で長寿命な発光デバイスを安定して実現出来るものである。特に本願中にいくつか例示しているような置換基を有する化合物は極めて高効率で長寿命である。層構成および発光材料などは一般に知られているものを広く用いることができる。

【0076】本願請求項7の発明において、その要部は正孔輸送材料として、(化6)に示す一般式で表されるような、トリフェニルアミン部分と $\alpha$ -フェニルスチリル部分を非対称に有する独自の化合物を用いることにあり、この材料を用いることにより、従来の種々の対称な正孔輸送材料では為し得なかった高効率で長寿命な発光デバイスを安定して実現出来るものである。特に本願中にいくつか例示しているような置換基を有する化合物は極めて高効率で長寿命である。層構成および発光材料などは一般に知られているものを広く用いることができる。

【0077】本願請求項16の発明において、その要部は正孔輸送材料として、(化7)に示す一般式で表されるようなトリフェニルアミン4量体化合物と、(化8)

に示す一般式で表されるようなジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチリル化合物と、そのどちらよりもイオン化ポテンシャルの小さい正孔輸送材料を含有する構成にあり、少なくともこのような3種類の正孔輸送材料を用いることにより、従来の種々の正孔輸送材料では為し得なかった高効率で長寿命な発光デバイスを安定して実現出来るものである。特に従来の技術でも述べたように、パッシブマトリクスでディスプレイを実現しようとする場合、パルス駆動で大きな瞬時輝度が必要となるが、本発明によって駆動電圧を著しく抑制することが可能となり、消費電力効率が向上する他、長寿命化・高信頼化を実現出来る。その他の層構成および発光材料などは一般に知られているものを広く用いることができる。

【0078】本願請求項23の発明において、その要部は電子注入電極として、金属リチウム超薄膜とアルミニウム膜とを積層する独自の構成にあり、その他の層構成および各層を構成する材料は一般に知られている材料を広く用いることができる。

【0079】本願請求項28から31の発明において、その要部は発光機能層が特定の薄膜形状を有し、且つ正孔注入電極と発光機能層との間に、塗布型の中抵抗導電層を有することにあり、その他の層構成および各層を構成する材料は一般に知られている材料を広く用いることができる。

【0080】ここで導電層の抵抗率が高すぎると駆動電圧が高くなり、また低すぎると隣接する素子との絶縁性が悪くなる。特に本発明の薄膜EL素子をマトリクス状に配置し、像情報を表示する場合には、隣接する素子間の絶縁性を十分に確保する必要がある。しかしそのようなマトリクス状像表示部材であっても画素間距離は中抵抗導電層の膜厚と比較して十分に大きいため、適当な体積抵抗率の中抵抗導電層を用いることにより良好な結果を得ることが出来る。ここで適当な体積抵抗率とは、その中抵抗導電層の膜厚方向の抵抗が発光素子自体の抵抗より小さく、且つ画素間の抵抗が素子の抵抗よりも十分に大きい抵抗率を言う。具体的な抵抗率は画素間距離やパネルサイズ、配置などに依存する。例えば画素サイズを70 $\mu$ m $\times$ 210 $\mu$ m、画素間距離を20 $\mu$ m、コラム長さを50mmのパネルを想定し、個々の画素を形成する薄膜EL素子の発光特性は9Vで1A/cm<sup>2</sup>、30000cd/m<sup>2</sup>とすれば、個々の画素の素子抵抗は約60k $\Omega$ となる。中抵抗導電層の膜厚を50nmとすれば、体積抵抗率が10<sup>6</sup> $\Omega$ cm以上では駆動電圧の半分以上が中抵抗導電層にかかることとなり、少なくとも10<sup>6</sup> $\Omega$ cm以下、望ましくは10<sup>5</sup> $\Omega$ cm以下である必要がある。また隣接する画素間の抵抗(コラム間の抵抗)は、10<sup>3</sup> $\Omega$ cm以下では隣接コラムの電位差が大きい時には画素電流と同等のコラム間漏れ電流が流れることとなり、少なくとも10<sup>3</sup> $\Omega$ cm以上、望ましくは10<sup>4</sup> $\Omega$ cm以上である必要がある。すなわち本発明の中抵抗

導電層は、上記構成のパネルの場合、 $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の抵抗率を有する導電層を指す。

【0081】中抵抗導電層を構成する材料はポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等の一般に知られる導電性高分子、あるいはそれらに適当なドーパントを組み合わせたものなどを幅広く用いることが出来る。

【0082】望ましくはそのイオン化ポテンシャルが、発光機能層で用いられる正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルと比較して、プラス0.4 eVからマイナス0.2 eVの範囲にあることが正孔注入効率の観点から好ましい。

【0083】ここで面内方向の凹凸の周期とは、基板の面内方向に測定した凹凸の山から山、あるいは谷から谷の平均の距離を指す。画素周期とは一般に画素ピッチと呼ばれている数値で、画素の片側の端部から隣の画素の同じ側の端部までの距離を指す。基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均は、凸部頂点の高さと隣合う凹部頂点の高さの差の平均値を指す。

【0084】本願請求項29に記載の発明において、凹部および凸部の境界は断面の形状の曲線の2次微分値の正負、すなわち偏極点を境として定義する。

【0085】本願請求項28から31に記載の発明の本質は、発光機能層で発光した光が素子の透明基板側の前面方向に取出される割合を増加させることにある。基板形状を適当に加工することにより、その発光をできるだけ効率良く前方に取出す試みとしては、例えばG. Gu他によるOpt. Lett., vol. 22, p. 396, (1997)などがある。しかしながらこの報告書中に述べられているような直接的に発光を前方へ取出すような形状に基板を加工することはコストの観点から現実的でなく、また画素が十分に大きい場合は可能であったとしても、微細な画素の場合には困難である課題があった。

【0086】そこで筆者らは、エッチング等の基板面全体に対して一括の処理を行うことのできる方法を用いて、種々のエッチャント組成、種々の温度で種々の形状の基板を作成し、また基板上に正孔注入電極、中抵抗導電層を設けて検討を行った。これらの検討の中から筆者らは、正孔注入電極と発光機能層の間に塗布型の中抵抗導電層を設け、且つ発光機能層を上述の形状とすることで、等方的な発光のうち基板面に水平方向の光の大部分を基板正面方向に取出すことで著しい効率の向上が図れることを見出して本発明を完成させるに至った。

【0087】具体的には、面内方向の凹凸の周期の平均値 $W1$ を、画素周期 $W2$ より小さくすることにより、横方向に発光した光が画素内で散乱されて取出されることとなり、且つ、基板面に垂直方向に測定した凹部と凸部の差の平均 $D1$ を、発光機能層の膜厚 $D2$ の $1/2$ 以上とすることで、横方向に発光した光のうち散乱されることなく画素外にまで伝播することを抑制し、且つ、前記 $W1$ と

$D1$ の比 $W1/D1$ を10以上とすること、且つ $D1$ を $W2$ 以下とすることで、凹凸の深さあるいは高さを周期と比較して小さくし、ミクロに見た平坦性を向上させることで発光の前方への反射効率を向上させ効率を最大化できるものである。

【0088】また $D1$ が $D2$ の $1/2$ 以上でないと、この発光効率の向上の効果は小さく、好ましくは1以上が用いられる。

【0089】また $W1$ と $D1$ の比 $W1/D1$ が10未満であると、ミクロに見た平坦性が十分でなく、前方への十分な反射が期待できないためかえって効率が低下することもある。またこのような形状では一般に薄膜の透明正孔注入層の電気伝導が十分に得られず、均一な発光が阻害されることも少なくない。そこで $W1/D1$ は10以上、好ましくは20以上で用いられる。

【0090】また塗布型の中抵抗導電層を設けることにより、マクロ的には上述の形態で表される非平滑性を持ちながら、同時によりミクロ的には平滑な界面が実現出来る。これは塗布型中抵抗導電層の形成時に塗料の表面張力により得られるものである。

【0091】本願請求項32の発明において、その要部は電子輸送性発光層と積層して発光機能層とした正孔輸送層に、バックミンスターフラーレンC60またはC70を用いることにあり、その他の層構成および各層を構成する材料は一般に知られている材料を広く用いることができる。

【0092】バックミンスターフラーレンは極めて高い正孔移動度が得られることが知られており、有機感光体の正孔輸送層の塗料中に溶解させて高感度な感光体を得るなどの報告があるが、筆者らは薄膜EL素子への応用を鋭意検討した結果、バックミンスターフラーレンの蒸着膜を正孔輸送層として用いることにより、耐熱性に優れ、高信頼性で、長寿命で、高効率なEL発光素子が得られることを見出して本発明を完成させるに至った。特にその優れた正孔輸送能によって、高デューティー駆動の単純マトリクスパネルにおいてパルス駆動を行った場合でも、極めて低い電圧での駆動が実現出来る。この駆動電圧の抑制により、結果的に素子の発光効率を向上させるだけでなく、高信頼化、長寿命を達成できたものと考ええる。

【0093】本願請求項33の発明において、その要部は正孔輸送性発光層と積層して発光機能層とした電子輸送層に、バックミンスターフラーレンC60またはC70を用いることにあり、その他の層構成および各層を構成する材料は一般に知られている材料を広く用いることができる。

【0094】バックミンスターフラーレンは極めて高い正孔移動度が得られることが知られている他、電子移動度も極めて高い値が報告されている。筆者らは薄膜EL素子への応用を鋭意検討した結果、バックミンスターフ

ラーレンの蒸着膜を電子輸送層として用い、正孔輸送性の発光層と組み合わせて積層構成の発光機能層とすることにより、耐熱性に優れ、高信頼性で、長寿命で、高効率なＥＬ発光素子が得られることを見出して本発明を完成させるに至った。一般に固体薄膜でも濃度消光が小さく発光材料として用いることができる化合物では、電子輸送性に優れるものよりは、正孔輸送性に優れた材料が豊富であり、高効率で種々の発光色の素子を容易に設計することが可能である。また電子輸送層の高い電子移動能によって、高デューティー駆動の単純マトリクスパネルにおいてパルス駆動を行った場合でも、極めて低い電圧での駆動が実現出来る。この駆動電圧の抑制により、結果的に素子の発光効率を向上させるだけでなく、高信頼化、長寿命を達成できたものと考える。

【００９５】本願請求項３４の発明において、その要部は発光機能層がバックミンスターフラーレンＣ６０またはＣ７０の蒸着膜から成る正孔輸送層と、発光層と、バックミンスターフラーレンＣ６０またはＣ７０の蒸着膜から成る電子輸送層の積層構成であることにあり、その他の層構成および各層を構成する材料は一般に知られている材料を広く用いることができる。

【００９６】バックミンスターフラーレンは極めて高い正孔移動度が得られることが知られている他、電子移動度も極めて高い値が報告されている。筆者らは薄膜ＥＬ素子への応用を鋭意検討した結果、薄膜の発光層をバックミンスターフラーレンの蒸着膜でサンドイッチした積層構成の発光機能層とすることにより、耐熱性に優れ、高信頼性で、長寿命で、高効率なＥＬ発光素子が得られることを見出して本発明を完成させるに至った。一般に固体薄膜でも濃度消光が小さく発光材料として用いることができる化合物で、且つ電荷移動能にも十分に優れた材料は多くないが、正孔輸送層および電子輸送層にはバックミンスターフラーレンを用い、発光層には発光能に優れた材料を薄膜で用いることにより、高効率で種々の発光色の素子を容易に設計することが可能である。また電荷移動能の高い電荷輸送層によって、高デューティー駆動の単純マトリクスパネルにおいてパルス駆動を行った場合でも、極めて低い電圧での駆動が実現出来る。この駆動電圧の抑制により、結果的に素子の発光効率を向上させるだけでなく、高信頼化、長寿命を達成できたものと考える。

【００９７】ここでバックミンスターフラーレンの蒸着膜は、必ずしも単独蒸着で用いられる必要は無く、適当な割合で有機正孔輸送材料あるいは有機電子輸送材料との共蒸着などの方法によっても成膜出来る。

【００９８】本願請求項３５の発明において、その要部は電子輸送性発光層と積層して発光機能層とした正孔輸送層に、カーボンナノチューブを用いることにあり、その他の層構成および各層を構成する材料は一般に知られている材料を広く用いることができる。

【００９９】正孔輸送層はその全部がカーボンナノチューブで構成されている必要はなく、その含有量は重量比で１０％以上であればよいが、望ましくは５０％以上、さらに好ましくは７０％以上である。筆者らは薄膜ＥＬ素子への応用を鋭意検討した結果、カーボンナノチューブを全固形分中の濃度として上記の割合で含有する塗料を用いて、塗布形成した正孔輸送層として用いることにより、耐熱性に優れ、高信頼性で、長寿命で、高効率なＥＬ発光素子が得られることを見出して本発明を完成させるに至った。特に、高デューティー駆動の単純マトリクスパネルにおいてパルス駆動を行った場合でも、極めて低い電圧での駆動が実現出来る。この駆動電圧の抑制により、結果的に素子の発光効率を向上させるだけでなく、高信頼化、長寿命を達成できたものと考える。

【０１００】ここでカーボンナノチューブは放電法や電子線照射法など一般に知られる合成方法にて得たものを用いることができる。またカーボンナノチューブは塗料化溶剤に不要であるため、塗料中に分散された状態から正孔輸送層を形成する。ポリビニルカルバゾールなどの正孔輸送性ポリマーとともに塗料化し、正孔輸送層を樹脂分散膜として得ると、接着性の観点で望ましい。

【０１０１】本願請求項３６の発明において、その要部は正孔輸送性発光層と積層して発光機能層とした電子輸送層に、カーボンナノチューブを用いることにあり、その他の層構成および各層を構成する材料は一般に知られている材料を広く用いることができる。

【０１０２】電子輸送層はその全部がカーボンナノチューブで構成されている必要はなく、その含有量は重量比で１０％以上であればよいが、望ましくは５０％以上、さらに好ましくは７０％以上である。筆者らは薄膜ＥＬ素子への応用を鋭意検討した結果、カーボンナノチューブを全固形分中の濃度として上記の割合で含有する塗料を用いて、塗布形成した電子輸送層として用いることにより、耐熱性に優れ、高信頼性で、長寿命で、高効率なＥＬ発光素子が得られることを見出して本発明を完成させるに至った。特に、高デューティー駆動の単純マトリクスパネルにおいてパルス駆動を行った場合でも、極めて低い電圧での駆動が実現出来る。この駆動電圧の抑制により、結果的に素子の発光効率を向上させるだけでなく、高信頼化、長寿命を達成できたものと考える。

【０１０３】ここでカーボンナノチューブは放電法や電子線照射法など一般に知られる合成方法にて得たものを用いることができる。またカーボンナノチューブは塗料化溶剤に不要であるため、塗料中に分散された状態から正孔輸送層を形成する。樹脂とともに塗料化し、電子輸送層を樹脂分散膜として得ると、接着性の観点で望ましい。また種々の電子輸送性物質を同時に溶解あるいは分散させて混合層としても良い。

【０１０４】本願請求項３７の発明において、その要部は正孔輸送層が数平均分子量１００００以上の有機ポリ

シランを含有することにより、その他の層構成および各層を構成する材料は一般に知られている材料を広く用いることができる。本願請求項37の発明における含有するとは、電荷輸送に寄与する程度の割合の含有を指し、極僅かな添加を意味するものではなく、当然にそのもののみからなる正孔輸送層もその範囲に含まれる。

【0105】特に発光機能層の薄膜形状が前述のような特定形状であることによって、発光の前方への放射効率を向上させ効率を最大化できるものである。ここで有機ポリシランの塗布膜は、塗料の表面張力によりマクロ的には前述の形態で表される非平滑性を持ちながら、同時によりミクロ的には平滑な界面が実現出来る。

【0106】本願請求項39の発明において、その要部は発光機能層が正孔輸送性発光層とn型アモルファスシリコン層とからなることであり、その他の層構成および各層を構成する材料は一般に知られている材料を広く用いることができる。

【0107】特にn型アモルファスシリコン層の膜厚が、50nm以上、250nm以下の時に、高い効率と信頼性が得られる。膜厚が50nm以下では良好なアモルファスシリコン膜を得ることができず、電極との界面あるいは正孔輸送性発光層との界面の欠陥準位密度を十分に低く抑制することができず、高い発光効率を得ることが出来ない。また膜厚が250nm以上では光吸収による発光効率の低下を無視できなくなる。

【0108】ここでn型アモルファスシリコン膜は通常のプラズマCVD法で成膜したもの、スパッタ、レーザアブレーション、光CVDその他の方法で成膜することができる。

【0109】本願請求項41および43の発明において、その要部は電子輸送性発光層が電子輸送性ホスト材料と、ゲスト材料としてドーピングされた燐光発光材料とからなり、且つその燐光発光材料の分子数が一回の発光期間中に素子内に注入されるキャリア数の1/50以上、10倍以下であることにあり、その他の層構成および各層を構成する材料は一般に知られている材料を広く用いることができる。またその他の駆動パラメータは通常の設計を行うことが出来る。ここで注入されるキャリア数としては、素子内に注入される電子および正孔の内、数の少ない方の値を用いる。

【0110】ここで一回の発光期間とは、パルス駆動における個々のパルス当たりの発光時間を指し、画素数が横640×縦480で上下2分割駆動のパッシブマトリクスパネルを想定すれば、駆動デューティが1/240、フレームレート60Hzで、一回の発光期間は69μsとなる。この一回の発光期間中に単位面積当たりに注入されるキャリア数と比較して、単位面積当たりに本薄膜EL素子に含まれる燐光発光材料の分子数が、1/50以上10倍以下であることによって、一般に発光遷移確率の低いと言われる燐光材料であっても高効率な発

光パネルを実現出来る。

【0111】これは一般に燐光物質の発光遷移確率が低く、励起状態から発光して基底状態に戻るのに長時間を要し、連続的にキャリアが注入される場合や、パルス駆動であっても一回の発光期間に注入されるキャリア量が、燐光材料の分子数と比較して多過ぎる場合には、多くのキャリアが燐光材料の励起に寄与することが出来ないため、高い効率を得られない。

【0112】筆者らはこの発光期間と燐光材料の濃度の関係を鋭意検討した結果、上述の関係が満たされる時に、顕著に高い効率を得られることを見出して本発明を完成させるに至った。

【0113】具体的には、フレームレート60Hz、デューティ1/240で平均輝度270cd/m<sup>2</sup>を得るには、開口率を60%とすればピーク輝度で10800cd/m<sup>2</sup>必要であり、効率を10cd/Aとすればピーク電流は10800A/m<sup>2</sup>、発光時間をかけると一回の発光期間に5×10<sup>18</sup>個/m<sup>2</sup>のキャリアが注入される必要がある。一方、電子輸送性ホスト材料をAlq<sub>3</sub>、膜厚を50nmとすれば、ホスト分子数は概ね10<sup>20</sup>個/m<sup>2</sup>となる。すなわちこの場合、モル濃度で0.1%以上、50%以下のドーピング濃度において、顕著に高い効率を得られる。他方、一般に知られているように発光材料をゲスト材料としてホスト材料にドーピングして用いる場合、その濃度が十分に低くないと濃度消光と呼ばれる効率低下が認められる。すなわち本発明の実施にあたっては、そのような効率低下を避けるため、ドーピング濃度は少なくとも10モル%以下、望ましくは数モル%以下に設計することが好ましい。これらの設計は材料の分子量、比重などによっても異なるが、主として膜厚（ゲスト材料ドープ領域の膜厚）、フレームレート、デューティ比によって最適化される。すなわち本発明の駆動方法は上述の関係を満たす駆動方法と説明することができる。

【0114】本願請求項42および44の発明において、その要部は正孔輸送性発光層が正孔輸送性ホスト材料と、ゲスト材料としてドーピングされた燐光発光材料とからなり、且つその燐光発光材料の分子数が一回の発光期間中に素子内に注入されるキャリア数の1/50以上、10倍以下であることにあり、その他の層構成および各層を構成する材料は一般に知られている材料を広く用いることができる。またその他の駆動パラメータは通常の設計を行うことが出来る。

【0115】次に具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0116】（実施例1）透明基板上に正孔注入電極を形成した基板として、市販のITO付きガラス基板（三容真空株式会社製、サイズ100×100mm×t=0.7mm、シート抵抗約14Ω/□）を用い、電子注入電極との重なりにより発光面積が1.4×1.4mm

となるようにフォトリソグラフィによりパターン化した。フォトリソ後の基板処理は市販のレジスト剥離液（ジメチルスルホキシドとN-メチル-2-ピロリドンとの混合溶液）に浸漬して剥離を行った後、アセトンでリンスし、さらに発煙硝酸中に1分間浸漬して完全にレジストを除去した。ITO表面の洗浄は、基板の裏面表面の両面を十分に行い、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの0.238%水溶液を十分に供給しながら、ナイロンブラシによる機械的な擦り洗浄を行った。その後、純水で十分にすすぎ、スピン乾燥を行った。その後、市販のプラズマリアクター（ヤマト科学株式会社製、PR41型）中で、酸素流量20sccm、圧力0.2Torr、高周波出力300Wの条件で1分間の酸素プラズマ処理を行ってから、蒸着槽内に配置した。

【0117】真空蒸着装置は市販の高真空蒸着装置（日本真空技術株式会社製、EBV-6DA型）を改造した装置を用いた。主たる排気装置は排気速度1500リットル/分のターボ分子ポンプ（大阪真空株式会社製、TC1500）であり、到達真空度は約 $1 \times 10^{-6}$  Torr以下であり、全ての蒸着は $2 \sim 3 \times 10^{-6}$  Torrの範囲で行った。また全ての蒸着はタングステン製の抵抗加熱式蒸着ボートに直流電源（菊水電子株式会社製、PAK10-70A）を接続して行った。

【0118】このようにして真空層中に配置したITO付きガラス基板上に、正孔輸送層として、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]-(4-メトキシフェニル)-[4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミンを、0.3nm/sの蒸着速度で膜厚約80nmに形成した。

【0119】ここで[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]-(4-メトキシフェニル)-[4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミンは次のように合成して得た。

【0120】300ml四つ口フラスコにN,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン27.6g、p-ヨードアニソール50g、ニトロベンゼン75ml、 $K_2CO_3$ 30g、銅粉7.2gと $I_2$ (trace)を入れ、生成する水を留去しながら攪拌下に24時間穏やかに還流する。のち水蒸気蒸留を行い、留出物がなくなったら冷後残さをトルエンにて抽出。トルエン留去後トルエン溶媒にてアルミナカラムクロマトを行う。トルエン留去後、トルエン：エタノール（1：3）溶媒で再結晶を行い、35.3gのN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（p-メトキシフェニル）-p-フェニレンジアミンを得た。mp=132-4℃次いで200ml四つ口フラスコにN-メチルホルムアニリド20.4g、o-ジクロロベンゼン17mlの混合物中に25℃にてPOC1320.4g（12ml）を1時間を要して滴下する。のち上記で得たN,N'-ジフェニル-

N,N'-ビス（p-メトキシフェニル）-p-フェニレンジアミン35gを加え、更に90-95℃にて2時間攪拌を続ける。反応後冷却し、10%- $H_2SO_4$ 70ml中に注加、トルエン抽出。トルエン溶液は水、5%- $Na_2CO_3$ 、水にて順次洗浄、 $Na_2SO_4$ にて乾燥。トルエン留去後トルエン溶媒にてシリカカラムクロマトを行う。トルエン留去後、エタノールで再結晶化。16.9gの橙色結晶、p-[N-(p-メトキシフェニル)-N-[p-N'-フェニル-N'-(p-メトキシフェニル)アミノフェニル]]-アミノベンズアルデヒドを得た。mp=160-1℃。

【0121】次いで200ml三つ口フラスコに、ジエチル-1,1-ジフェニルメチルホスホネート9.9g、上記で得たp-[N-(p-メトキシフェニル)-N-[p-N'-フェニル-N'-(p-メトキシフェニル)アミノフェニル]]-アミノベンズアルデヒド16.4gを乾燥DMF65mlに溶かし、t-BuOK4.4gを21-33℃にて30分を要して加える。のち20-25℃にて3.5時間攪拌を続ける。のち氷水300ml中にかき混ぜながら注加する。トルエン抽出、水洗、トルエン留去後トルエン溶媒でアルミナカラムクロマトを行い、0.7gの[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]-(4-メトキシフェニル)-[4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミンを得た。mp=271-2℃。

【0122】次に、電子輸送性発光層としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（同仁化学株式会社製）を0.3nm/sの蒸着速度で膜厚約50nmに形成した。

【0123】次に、電子注入電極として、AlLi合金（高純度化学株式会社製、Al/Li重量比99/1）から低温でLiのみを、約0.1nm/sの蒸着速度で膜厚約1nmに形成し、続いて、そのAlLi合金をさらに昇温しLiが出尽くした状態から、Alのみを、約1.5nm/sの蒸着速度で膜厚約100nmに形成し、積層型の電子注入電極とした。

【0124】このようにして作成した薄膜EL素子は、蒸着槽内を乾燥窒素でリークした後、乾燥窒素雰囲気下で、コーニング7059ガラス製の蓋を接着剤（アネルバ株式会社製、商品名スーパーバックシール953-7000）で貼り付けてサンプルとした。

【0125】このようにして得た薄膜EL素子サンプルは、次のようにして評価を行った。

【0126】初期の評価は素子の蒸着後ガラス蓋を接着してから12時間後に常温常湿の通常の実験室環境で行い、発光効率（cd/A）、500cd/m<sup>2</sup>発光時の駆動電圧を評価した。また初期輝度が500cd/m<sup>2</sup>となる電流値で、常温常湿の通常の実験室環境で直流定電流駆動で連続発光試験を行った。この試験から、輝度が半減（250cd/m<sup>2</sup>）に達した時間を寿命として



評価した。

【0127】DC駆動電源は直流定電流電源（アドバンテスト株式会社製、商品名マルチチャンネルカレントボルトテージコントローラーTR6163）を用い、電圧電流特性を測定するとともに、輝度は輝度計（東京光学機械株式会社製、商品名トプコンルミネセンスメーターBM-8）によって測定した。輝度ムラ、黒点（非発光部）等の発光画像品質は、50倍の光学顕微鏡により観察した。

【0128】パルス駆動は自作の定電流パルス駆動回路を用い、パルス周期は100Hz（10ms）、デューティー1/240（パルス幅42μs）、パルス波形は

方形波として、パルス電流値を種々の値に設定して評価を行った。輝度は輝度計（東京光学機械株式会社製、商品名トプコンルミネセンスメーターBM-8）によって測定して、平均輝度が270cd/m<sup>2</sup>となる時のパルス駆動電圧を評価した。また初期輝度が270cd/m<sup>2</sup>となるパルス電圧値で、常温常湿の通常の実験室環境で連続パルス駆動を行って連続発光試験を行った。この試験から輝度が半減（135cd/m<sup>2</sup>）に達した時間を評価した。

【0129】これらの評価結果を（表1）に示す。

【0130】

【表1】

サンプル		評価結果						その他 (輝度ムラなど)
番号	内容	DC定電流駆動時			パルス定電流駆動時			
		発光効率 (cd/A)	駆動電圧 (V)	輝度半減 寿命(hr)	発光効率 (cd/A)	駆動電圧 (V)	輝度半減 寿命(hr)	
実施例1	4-M2PPDA-PS(60)/Ag3(50)/Li/Al	3.4	5.0	3000	3.5	10.1	2700	良好
実施例2	PTDA-PS(80)/Ag3(50)/Li/Al	3.5	5.1	2800	3.5	10.0	2500	良好
実施例3	4-Bu2PPDA-PS(80)/Ag3(50)/Li/Al	3.4	5.0	3100	3.6	9.9	2800	良好
実施例4	2-M2PPDA-PS(80)/Ag3(50)/Li/Al	3.6	5.1	3000	3.4	9.9	2700	良好
実施例5	2,3-M2PPDA-PS(80)/Ag3(50)/Li/Al	3.5	4.9	3200	3.4	10.1	2900	良好
実施例6	DPABPS(60)/Ag3(50)/Li/Al	4.4	4.4	2000	4.4	9.0	1800	良好
実施例7	2,3-M2DPABPS(80)/Ag3(50)/Li/Al	4.5	4.5	2000	4.6	8.9	1800	良好
実施例8	DO2DPABPS(80)/Ag3(50)/Li/Al	4.5	4.5	2500	4.5	9.0	2200	良好
実施例9	4-Bu2DPABPS(80)/Ag3(50)/Li/Al	4.4	4.5	2100	4.5	9.0	1800	良好
実施例10	4-Bu2DPA-2MP-3MPS(80)/Ag3(50)/Li/Al	4.5	4.4	2500	4.6	8.9	2200	良好
実施例11	TPT+PS+MaPS(80)/Ag3(50)/Li/Al	4.6	4.6	3300	4.5	9.1	3000	良好
実施例12	NPX(80)/Ag3(50)/PhLi/Al	4.5	5.0	1500	4.5	10.0	1300	良好
実施例13	発光型導電層(50)/NPX(80)/Ag3(50)/Li/Al	9.0	5.4	2000	8.9	11.1	1800	良好
実施例14	C60+TPT+PS(80)/Ag3(50)/Li/Al	4.6	5.5	2400	4.4	11.0	2100	良好
実施例15	C60+Ag3(80)/DPVB(50)/Pt	3.5	6.5	2000	3.6	12.9	1800	良好
実施例16	C60+TPT+PS(80)/Ag3(10)/C60+Ag3(50)/Li/Al	4.5	5.6	2600	4.5	11.1	2300	良好
実施例17	CNT+PVK(80)/Ag3(50)/Li/Al	4.0	5.5	1800	4.1	11.0	1600	良好
実施例18	CNT+PVK(80)/DPVB(50)/Pt	3.5	7.0	1700	3.4	14.0	1500	良好
実施例19	発光型ポリシラン層(80)/Ag3(50)/Li/Al	9.1	5.5	2000	9.0	11.0	1800	良好
実施例20	C60+ポリシラン層(80)/Ag3(50)/Li/Al	9.0	5.4	2200	9.9	10.9	2000	良好
実施例21	CNT+ポリシラン層(80)/Ag3(50)/Li/Al	8.5	5.5	2100	9.6	10.9	1900	良好
実施例22	n-a-Si(100)/DPVB(50)/Pt	8.4	6.0	2700	8.4	11.9	2400	良好
実施例23	n-a-Si(100)/NPX(50)/Pt	10.5	6.1	2500	10.3	12.1	2200	良好
実施例24	TPT+PS(80)/Ag3+PEOP(50)/Li/Al	1.5	5.0	3200	5.1	10.0	2900	良好
実施例25	TPT+PS+PEOP(50)/Ag3(50)/Li/Al	1.5	5.1	3300	5.0	10.1	3000	良好
比較例1	NPX(80)/Ag3(50)/Li/Al	3.1	6.0	400	3.0	18.2	300	良好
比較例2	NPX(80)/Ag3(50)/Li/Al	3.0	7.9	300	2.9	18.1	250	良好
比較例3	Ag3(80)/DPVB(50)/Pt	2.0	8.0	200	2.1	22.9	150	良好
比較例4	Ag3(80)/NPX(50)/C60(50)/Pt	4.1	8.1	200	4.0	22.7	150	良好
比較例5	NPX(80)/DPVB(50)/Li/Al	3.0	6.0	250	2.9	17.9	190	良好
比較例6	NPX(80)/Ag3+C60(50)/Li/Al	5.9	6.1	300	5.8	18.0	220	良好
比較例7	TPT+PS(80)/Ag3+PEOP(50)/Li/Al	1.5	5.0	3200	2.0	7.7	2000	良好
比較例8	TPT+PS+PEOP(50)/Ag3(50)/Li/Al	1.5	4.9	3300	1.9	7.3	1900	良好

【0131】本実施例によれば、高い発光効率を有し、低い駆動電圧で自発光で視認性に優れた発光が得られ、

連続発光試験においても輝度低下が小さく、黒点や輝度ムラなどの不具合も無く、極めて長期間にわたって安定

して使用できる薄膜EL素子を実現できた。

【0132】特に実際のパネルにおける駆動に相当するパルス駆動時においても、高効率で駆動電圧が低く、連続発光試験においても輝度低下が小さく、黒点や輝度ムラなどの不具合も無く、極めて長期間にわたって安定して使用できる薄膜EL素子を実現できた。

【0133】(実施例2) 実施例1の正孔輸送層の形成において、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル] (4-メトキシフェニル) [4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル] アミンの代わりに、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]

[4-(ジフェニルアミノ)フェニル] フェニルアミンを用いた以外は実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0134】その結果を(表1)に示す。

【0135】(実施例3) 実施例1の正孔輸送層の形成において、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル] (4-メトキシフェニル) [4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル] アミンの代わりに、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]

(4-tert-ブチルフェニル) [4-[(4-tert-ブチルフェニル)フェニルアミノ]フェニル] アミンを用いた以外は実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0136】その結果を(表1)に示す。

【0137】(実施例4) 実施例1の正孔輸送層の形成において、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル] (4-メトキシフェニル) [4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル] アミンの代わりに、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]

(2-メトキシフェニル) [4-[(2-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル] アミンを用いた以外は実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0138】その結果を(表1)に示す。

【0139】(実施例5) 実施例1の正孔輸送層の形成において、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル] (4-メトキシフェニル) [4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル] アミンの代わりに、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]

(2,3-ジメトキシフェニル) [4-[(2,3-ジメトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル] アミンを用いた以外は実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0140】その結果を(表1)に示す。

【0141】(実施例6) 実施例1の正孔輸送層の形成において、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル] (4-メトキシフェニル) [4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル] アミンの代わりに、[4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]

フェニル] ジフェニルアミンを用いた以外は実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成した。

【0142】ここで[4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]フェニル] ジフェニルアミンは次のように合成して得た。

【0143】1000ml 四つ口フラスコにジフェニル92.4g、AcOH420mlを入れ、80℃にて溶液に濁りが発生するまで水を加える(約90ml)。次いでconc-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>18ml、I<sub>2</sub>61.2g、沃素酸24g、CCl<sub>4</sub>48mlを加え、沃素の色が消えるまで激しく攪拌する(約3時間)。のち液温を60℃程度まで下げた後、水1800ml中にかき混ぜながら注加する。結晶濾別し、水洗後、乾燥。オイル浴にて減圧蒸留(bp5:160-180℃)し、113.2gのp-ヨードジフェニルを得た。

【0144】次いで300ml 四つ口フラスコにジフェニルアミン27g、上記で得たp-ヨードジフェニル45g、ニトロベンゼン100ml、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>45g、銅粉10.8g、I<sub>2</sub>(trace)を入れ、生成する水を留去しながら攪拌下に24時間穏やかに還流する。のち水蒸気蒸留を行い、留出物が出なくなったら冷後残さ(harz)を中和するまで水洗(harzは固化)。トルエンにて抽出し、トルエン留去後、少量のトルエン溶媒にてアルミナカラムクロマトを行う。トルエン留去後、トルエン含有エタノールで再結晶し、48.3gのジフェニルジフェニルアミンを得た。mp=105-6℃。

【0145】次いで200ml 四つ口フラスコに、N-メチルホルムアニリド36g、o-ジクロロベンゼン30mlの混合物中に25℃にてPOCl<sub>3</sub>21mlを1時間を要して滴下する。のち上記で得たジフェニルジフェニルアミン42gを加え、更に90~95℃にて2時間攪拌を続ける。反応後冷却し、10%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>70ml中に注加、トルエン抽出した。トルエン溶液は水、5%-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、水にて順次洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にて乾燥した。トルエン留去後、トルエン溶媒にてシリカカラムクロマトを行った。トルエン留去後、エタノールにて再結晶化し、淡黄色結晶として24.6gの4-(4-N,N-ジフェニルアミノフェニル)ベンズアルデヒドを得た。mp=124.5-5.5℃。

【0146】次いで200ml 三つ口フラスコに、ジエチル-1,1-ジフェニルメチルホスホネート21.4g、上記で得た4-(4-N,N-ジフェニルアミノフェニル)ベンズアルデヒド24.5gを乾燥DMF130mlに溶かし、t-BuOK9.4gを21~33℃にて1時間を要して加える。のち20~25℃にて4時間攪拌を続ける。のち氷水300ml中にかき混ぜながら注加する。トルエン抽出、水洗、トルエン留去後、トルエン溶媒にてアルミナカラムクロマトを行う。溶媒を留去後、AcOEtに溶かして、のちエタノールを加え



て結晶化、吸引濾別し15gの〔4-〔4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル〕フェニル〕ジフェニルアミンを得た。mp=142. 5-3. 5°C。

【0147】このようにして合成した材料を用いて上記のように作成したサンプルは実施例1に記載のように評価を行った。

【0148】その結果を(表1)に示す。

【0149】(実施例7)実施例1の正孔輸送層の形成において、〔4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル〕〔4-メトキシフェニル〕〔4-〔(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ〕フェニル〕アミンの代わりに、〔4-〔4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル〕フェニル〕ビス(2, 3-ジメトキシフェニル)アミンを用いた以外は実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0150】その結果を(表1)に示す。

【0151】(実施例8)実施例1の正孔輸送層の形成において、〔4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル〕〔4-メトキシフェニル〕〔4-〔(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ〕フェニル〕アミンの代わりに、〔4-〔4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル〕フェニル〕ジ(2H-ベンゾ[d]1, 3-ジオキサラン-4-イル)アミンを用いた以外は実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0152】その結果を(表1)に示す。

【0153】(実施例9)実施例1の正孔輸送層の形成において、〔4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル〕〔4-メトキシフェニル〕〔4-〔(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ〕フェニル〕アミンの代わりに、〔4-〔4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル〕フェニル〕ビス(4-tert-ブチルフェニル)アミンを用いた以外は実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0154】その結果を(表1)に示す。

【0155】(実施例10)実施例1の正孔輸送層の形成において、〔4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル〕〔4-メトキシフェニル〕〔4-〔(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ〕フェニル〕アミンの代わりに、〔4-〔4-(2, 2-ジフェニルビニル)-2-メチルフェニル〕-3-メチルフェニル〕ビス(3-tert-ブチルフェニル)アミンを用いた以外は実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0156】その結果を(表1)に示す。

【0157】(実施例11)実施例1の正孔輸送層の形成において、〔4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル〕〔4-メトキシフェニル〕〔4-〔(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ〕フェニル〕アミンの代わ

りに、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニリル)-N, N'-ジフェニルベンジジンを0. 3nm/s、4-N, N'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンを0. 01nm/s、4-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)アミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンを0. 01nm/sの速度で共蒸着した以外は実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0158】その結果を(表1)に示す。

【0159】(実施例12)実施例1の正孔輸送層の形成において、〔4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル〕〔4-メトキシフェニル〕〔4-〔(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ〕フェニル〕アミンの代わりに、N, N'-ビス( $\alpha$ -ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジンを0. 3nm/sの速度で蒸着し、膜厚80nmの正孔輸送層を得た。

【0160】また電子注入電極の形成において、電子注入電極として、フェニルリチウム(関東化学株式会社製)を0. 1nm/sの速度で1nmの膜厚に形成した後、アルミニウム(高純度化学株式会社製)を1nm/sの速度で100nmの膜厚に形成し、積層型の電子注入電極とした。

【0161】その他はすべて実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0162】その結果を(表1)に示す。

【0163】(実施例13)実施例1で、透明基板上に正孔注入電極を形成した基板として用いた市販のITO付きガラス基板(三容真空株式会社製、サイズ100×100mm×t=0. 7mm、シート抵抗約14 $\Omega$ /□)の代わりに、エッチングにより表面形状を加工したガラス基板を用い、スパッタ法によりITO膜を形成した。ITO膜は膜厚200nmに形成し、シート抵抗は約20 $\Omega$ /□の値を得た。

【0164】上記基板上に、スピンコート法で市販の中抵抗導電性高分子塗料を塗布し、乾燥後50nmの膜厚に形成した。中抵抗導電層表面の形状は、エッチング加工による基板の表面形状と、導電性高分子塗料の粘度調整、塗布条件により調整し、W1=10 $\mu$ m、D1=180nmの形状を得た。また凹部の面積は凸部の面積の約3倍であった。

【0165】また正孔輸送層の形成において、〔4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル〕〔4-メトキシフェニル〕〔4-〔(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ〕フェニル〕アミンの代わりに、N, N'-ビス( $\alpha$ -ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジンを0. 3nm/sの速度で蒸着し、膜厚80nmの正孔輸送層を得た。

【0166】その他はすべて実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評

価を行った。

【0167】その結果を(表1)に示す。

【0168】(実施例14)実施例1の正孔輸送層の形成において、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル] (4-メトキシフェニル) [4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミンの代わりに、バックミンスターフラレンC60 (サイエンスラボラトリー株式会社、純度4N)を0.3nm/s、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル) -N, N'-ジフェニルベンジジンを0.3nm/s、4-N, N-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンを0.01nm/sの速度で共蒸着した以外はすべて実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0169】その結果を(表1)に示す。

【0170】(実施例15)実施例1における透明基板上に正孔注入電極を形成した基板の代わりに、透明基板上に電子注入電極を形成した基板として、市販のITO付きガラス基板(三容真空株式会社製、サイズ100×100mm×t=0.7mm、シート抵抗約14 $\Omega$ /□)を用い、正孔注入電極との重なりにより発光面積が1.4×1.4mmとなるようにフォトリソグラフィーによりパターン化した。

【0171】また透明電極上に形成した正孔輸送層の代わりに、電子輸送層として、バックミンスターフラレンC60 (サイエンスラボラトリー株式会社、純度4N)を0.3nm/s、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)を0.3nm/sの蒸着速度で共蒸着し、膜厚約80nmに形成した。

【0172】次に電子輸送性発光層の代わりに、正孔輸送性発光層として4,4'-ビス(2,2-ジフェニル-1-ビニル)-1,1'-ビフェニル(DPVBi, WO96/22273に記載の製造方法にて合成)を0.3nm/sの蒸着速度で膜厚約50nmに形成した。

【0173】次に正孔注入電極として、白金(Pt, 高純度化学株式会社製)を1nm/sの蒸着速度で膜厚約100nmに形成した。

【0174】その他はすべて実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0175】その結果を(表1)に示す。

【0176】(実施例16)実施例1の正孔輸送層の形成において、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル] (4-メトキシフェニル) [4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミンの代わりに、バックミンスターフラレンC60 (サイエンスラボラトリー株式会社、純度4N)を0.3nm/s、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル) -N, N'-ジフェニルベンジジンを0.3nm/s、4-N, N-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニル

sチルベンを0.01nm/sの速度で共蒸着して膜厚80nmの正孔輸送層を得た。

【0177】次に電子輸送性発光層の代わりに下記の発光層と電子輸送層を形成した。

【0178】発光層はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)を0.3nm/sの蒸着速度で共蒸着して膜厚約10nmに形成した。

【0179】電子輸送層は、バックミンスターフラレンC60 (サイエンスラボラトリー株式会社、純度4N)を0.3nm/s、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)を0.3nm/sの蒸着速度で共蒸着して膜厚約50nmに形成した。

【0180】その他はすべて実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0181】その結果を(表1)に示す。

【0182】(実施例17)実施例1の正孔輸送層の形成において、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル] (4-メトキシフェニル) [4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミンの代わりに、カーボンナノチューブ(CNT, アーク放電法により合成)2重量部と、ポリビニルカルバゾール(PVK)1重量部と、テトラヒドロフラン(THF)100重量部からなる塗料を用いて、カーボンナノチューブがポリビニルカルバゾール中に分散した正孔輸送層を膜厚約80nmに形成した以外はすべて実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0183】その結果を(表1)に示す。

【0184】(実施例18)実施例1における透明基板上に正孔注入電極を形成した基板の代わりに、透明基板上に電子注入電極を形成した基板として、市販のITO付きガラス基板(三容真空株式会社製、サイズ100×100mm×t=0.7mm、シート抵抗約14 $\Omega$ /□)を用い、正孔注入電極との重なりにより発光面積が1.4×1.4mmとなるようにフォトリソグラフィーによりパターン化した。

【0185】また透明電極上に形成した正孔輸送層の代わりに、電子輸送層として、カーボンナノチューブ(CNT, アーク放電法により合成)2重量部と、ポリビニルカルバゾール(PVK)1重量部と、テトラヒドロフラン(THF)100重量部からなる塗料を用いて、カーボンナノチューブがポリビニルカルバゾール中に分散した電子輸送層を膜厚約80nmに形成した。

【0186】次に、電子輸送性発光層の代わりに、正孔輸送性発光層として4,4'-ビス(2,2-ジフェニル-1-ビニル)-1,1'-ビフェニル(DPVB i, WO96/22273に記載の製造方法にて合成)を0.3nm/sの蒸着速度で膜厚約50nmに形成し

た。

【0187】次に正孔注入電極として、白金(Pt、高純度化学株式会社製)を1nm/sの蒸着速度で膜厚約100nmに形成した。

【0188】その他はすべて実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0189】その結果を(表1)に示す。

【0190】(実施例19)実施例1で、透明基板上に正孔注入電極を形成した基板として用いた市販のITO付きガラス基板(三容真空株式会社製、サイズ100×100mm×t=0.7mm、シート抵抗約14Ω/□)の代わりに、エッチングにより表面形状を加工したガラス基板を用い、スパッタ法によりITO膜を形成した。ITO膜は膜厚200nmに形成し、シート抵抗は約20Ω/□の値を得た。

【0191】上記基板上に、正孔輸送層として、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル][4-メトキシフェニル][4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミンの代わりに、スピンコート法でメチルフェニルポリシラン(MW=30000、有機合成化学株式会社製)をトルエン溶液から塗布し、乾燥後80nmの膜厚に形成した。

【0192】正孔輸送層表面の形状は、エッチング加工による基板の表面形状と、ポリシラン溶液の粘度調整、塗布条件により調整し、W1=10μm、D1=180nmの形状を得た。また凹部の面積は凸部の面積の約3倍であった。

【0193】その他はすべて実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0194】その結果を(表1)に示す。

【0195】(実施例20)実施例19の正孔輸送層の形成において、メチルフェニルポリシラン(MW=30000、有機合成化学株式会社製)をトルエン溶液から塗布した代わりに、バックミンスターフラレンC60(サイエンスラボラトリー株式会社、純度4N)1重量部と、メチルフェニルポリシラン(MW=30000、有機合成化学株式会社製)1重量部とを、o-ジクロロベンゼン100重量部に混合した塗料から塗布し、膜厚80nmの正孔輸送層を形成した以外は実施例19と同様にして有機薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0196】(実施例21)実施例19の正孔輸送層の形成において、メチルフェニルポリシラン(MW=30000、有機合成化学株式会社製)をトルエン溶液から塗布した代わりに、カーボンナノチューブ(CNT、アーク放電法により合成)1重量部と、メチルフェニルポリシラン(MW=30000、有機合成化学株式会社

製)1重量部とを、テトラヒドロフラン(THF)100重量部に混合した塗料から塗布し、膜厚80nmの正孔輸送層を形成した以外は実施例19と同様にして有機薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0197】(実施例22)実施例15の電子輸送層の形成において、電子輸送層として、バックミンスターフラレンC60(サイエンスラボラトリー株式会社、純度4N)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)とを膜厚約80nmに形成した代わりに、n型アモルファスシリコン膜(モノシランを原料とする通常のプラズマCVD法により成膜)を膜厚約100nmに形成した以外は実施例15と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0198】(実施例23)実施例15の電子輸送層の形成において、電子輸送層として、バックミンスターフラレンC60(サイエンスラボラトリー株式会社、純度4N)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)とを膜厚約80nmに形成した代わりに、n型アモルファスシリコン膜(モノシランを原料とする通常のプラズマCVD法により成膜)を膜厚約100nmに形成した。

【0199】次に正孔輸送性発光層の形成において、4,4'-ビス(2,2-ジフェニル-1-ビニル)-1,1'-ビフェニル(DPVBi, WO96/22273に記載の製造方法にて合成)を0.3nm/sの蒸着速度で膜厚約50nmに形成する代わりに、N,N'-ビス(α-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(関東化学株式会社製)を0.3nm/s、Coumarin540(C540、ラムダフィジック株式会社製)を0.003nm/sの速度で共蒸着し、膜厚約50nmの正孔輸送性発光層を形成した。それ以外は実施例15と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0200】(実施例24)実施例1の正孔輸送層の形成において、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル][4-メトキシフェニル][4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミンの代わりに、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジンを0.3nm/s、4-N,N'-ジフェニルアミノ-α-フェニルスチルベンを0.01nm/sの速度で共蒸着し、膜厚約80nmの正孔輸送層を得た。

【0201】次に電子輸送性発光層としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)を0.3nm/sの蒸着速度で膜厚約50nmに形成する代わりに、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)を0.3nm/s、2,3,

7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H-23H-ポルフィンプラチナム(2)(PtOEP, ポルフィリンプロダクツ株式会社製)を0.003nm/sの速度で共蒸着し、膜厚50nmの電子輸送性発光層を形成した以外は、実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0202】(実施例25)実施例1の正孔輸送層の形成において、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル][4-(4-メトキシフェニル)フェニル]アミンの代わりに、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジンを0.3nm/s、4-N,N'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチルベンを0.01nm/s、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H-23H-ポルフィンプラチナム(2)(PtOEP, ポルフィリンプロダクツ株式会社製)を0.003nm/sの速度で共蒸着し、膜厚約50nmの正孔輸送性発光層を得た以外は、実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0203】(比較例1)実施例1の正孔輸送層の形成において、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル][4-(4-メトキシフェニル)フェニル]アミンの代わりに、N,N'-ビス( $\alpha$ -ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(関東化学株式会社製)を0.3nm/sの速度で膜厚約80nmに形成した以外は、実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0204】(比較例2)比較例1の積層型電子注入電極の形成において、AlLi合金(高純度化学株式会社製、Al/Li重量比99/1)から低温でLiのみを、約0.1nm/sの蒸着速度で膜厚約1nmに形成する代わりに、膜厚約4nmに形成した以外は、実施例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0205】(比較例3)実施例15の電子輸送層の形成において、電子輸送層として、バックミンスターフラレンC60(サイエンスラボラトリー株式会社、純度4N)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)とを膜厚約80nmに形成した代わりに、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)のみを膜厚約80nmに形成した以外は実施例15と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0206】(比較例4)実施例15の電子輸送層の形成において、電子輸送層として、バックミンスターフラレンC60(サイエンスラボラトリー株式会社、純度4N)と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)とを膜厚約80nmに形成した代わりに、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)のみを膜厚約80nmに形成した。

【0207】次に、正孔輸送性発光層として4,4'-ビス(2,2-ジフェニル-1-ビニル)-1,1'-ビフェニル(DPVBi, WO96/22273に記載の製造方法にて合成)の代わりに、N,N'-ビス( $\alpha$ -ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(関東化学株式会社製)を0.3nm/s、Coumarin540(C540, ラムダフィジック株式会社製)を0.003nm/sの速度で共蒸着し、膜厚約50nmの正孔輸送性発光層を形成した。

【0208】それ以外は実施例15と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0209】(比較例5)比較例1において、電子輸送性発光層としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)を0.3nm/sの蒸着速度で膜厚約50nmに形成した代わりに、正孔輸送性発光層として4,4'-ビス(2,2-ジフェニル-1-ビニル)-1,1'-ビフェニル(DPVBi, WO96/22273に記載の製造方法にて合成)を0.3nm/sの蒸着速度で膜厚約50nmに形成した以外は、比較例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0210】(比較例6)比較例1において、電子輸送性発光層としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)を0.3nm/sの蒸着速度で膜厚約50nmに形成した代わりに、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(同仁化学株式会社製)を0.3nm/s、Coumarin540(C540, ラムダフィジック株式会社製)を0.003nm/sの速度で共蒸着し、膜厚約50nmの電子輸送性発光層を形成した以外は、比較例1と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0211】(比較例7)実施例24と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、パルス定電流駆動の評価を、駆動デューティ1/64、フレームレート60Hzで行った以外は実施例1に記載のように評価を行った。その結果を(表1)に示す。

【0212】(比較例8)実施例25と同様にして薄膜EL素子サンプルを作成し、パルス定電流駆動の評価を、駆動デューティ1/64、フレームレート60Hz

で行った以外は実施例1に記載のように評価を行った。  
その結果を(表1)に示す。

【0213】(表1)において各実施例および比較例の素子構成は略号によって略記されており、Alq3は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、C540は、Coumarin540、TPTは、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジン、PSは、4-N, N'-ジフェニルアミノ- $\alpha$ -フェニルスチレン、NPDは、N, N'-ビス( $\alpha$ -ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジン、4-M2PPDA-PSは、[4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル](4-メトキシフェニル)[4-[(4-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミン、PPDA-PSは、[4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル][4-(ジフェニルアミノ)フェニル]フェニルアミン、4-Bu2PPDA-PSは、[4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル](4-*t*-ブチルフェニル)[4-[(4-*t*-ブチルフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミン、2-M2PPDA-PSは、[4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル](2-メトキシフェニル)[4-[(2-メトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミン、2, 3-M2PPDA-PSは、[4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル](2, 3-ジメトキシフェニル)[4-[(2, 3-ジメトキシフェニル)フェニルアミノ]フェニル]アミン、DPABiPSは、[4-[4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル]フェニル]ジフェニルアミン、2, 3-M2DPABiPSは、[4-[4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル]フェニル]ビス(2, 3-ジメトキシフェニル)アミン、DO2DPABiPSは、[4-[4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル]フェニル]ジ(2H-ベンゾ[d]1, 3-ジオキサラン-4-イル)アミン、4-Bu2DPABiPSは、[4-[4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル]フェニル]ビス(4-*t*-ブチルフェニル)アミン、4-Bu2DPA-2MP-3MPSは、[4-[4-(2, 2-ジフェニルビニル)-2-メチルフェニル]-3-メチルフェニル]ビス(3-*t*-ブチルフェニル)アミン、DPVBiは、4, 4'-ビス(2,

2-ジフェニル-1-ビニル)-1, 1'-ビフェニル、PtEOPは、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H-23H-ポルフィンプラチナム(2)、PVKは、ポリビニルカルbazol、C60は、バックミンスターフラーレンC60、CNTは、カーボンナノチューブ、n-a-Siは、n型アモルファスシリコン、Alはアルミニウム、Liはリチウム、PhLiは、フェニルリチウム、Ptは白金、を表し、左から積層構成を表す記号として/で区切ってITO電極側から順に記載した。( )内の数字は膜厚をnmで示し、+は共蒸着を示す。

【0214】

【発明の効果】以上、本発明に係る薄膜EL素子およびその駆動方法について説明したが、本発明は、透明基板上に正孔注入電極と電子注入電極と、少なくとも前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられた発光機能層とを有する薄膜EL素子であって、前記発光機能層が、正孔輸送材料として、本願請求の範囲で開示した特定の材料を用いることによって、あるいは、本願請求の範囲で開示した特定の正孔輸送層を用いることによって、あるいは、本願請求の範囲で開示した特定の電子注入電極を用いることによって、あるいは、本願請求の範囲で開示した特定の電子輸送層を用いることによって、あるいは、本願請求の範囲で開示した特定の素子構成によって、特定の発光機能層形状を得ることによって、あるいは、本願請求の範囲で開示した特定の正孔輸送層と電子輸送層を組み合わせるによって、あるいは、本願請求の範囲で開示した特定の発光物質含有量を用いることによって、あるいは、本願請求の範囲で開示した特定の駆動方法によって、高い発光効率を有し、ムラや黒点などの欠陥もなく、低い駆動電圧で自発光で視認性に優れた発光が得られ、連続発光試験においても輝度低下が小さく、少ない消費電力で、極めて長期間にわたって安定して使用できる薄膜EL素子を実現できるものである。

【0215】また、実際のパッシブマトリクスパネルでの駆動に対応するパルス駆動の場合でも、低い駆動電圧と高い効率、高い信頼性を有し、少ない消費電力で、極めて長期間にわたって安定して使用できる薄膜EL素子を実現できるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 川瀬 透  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 杉浦 久則  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 久田 均  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 水口 信一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 村上 嘉信

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム (参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB06 AB17  
BA06 CA01 CB01 DA00 DB03  
EB00 FA01